

**Die kantennahe Lumineszenz
von ZnO bei hoher
Ein- und Zweiquantenanregung**

von

CLAUS KLINGSHIRN

aus Ansbach

1975

Die kantennahe Lumineszenz von ZnO bei hoher Ein- und Zweiquantenanregung

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen

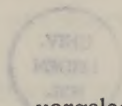
der

Friedrich-Alexander-Universität

Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt von

CLAUS KLINGSHIRN

aus Ansbach

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 14.5.1975

Vorsitzender der kommissarischen Prüfungs-
kommission: Prof.Dr.H.B e h r e n s

Erstberichterstatter: Prof.Dr.E.M o l l w o

Zweitberichterstatter: Prof.Dr.K.M ü l l e r



<u>Gliederung</u>	Seite
I <u>Einleitung</u>	1
II <u>Verwendete Apparaturen und Kristalle</u>	3
1.) Allgemeiner Aufbau der Apparatur	3
2.) Anregungsquellen	5
a) Zweiquantenanregung	5
b) Einquantenanregung	6
c) Andere Anregungsquellen	7
3.) Die verwendeten Kristalle und deren Präparation	8
4.) Die Kryostaten	9
5.) Nachweis der Lumineszenz	11
a) Multiplier	11
b) Registrierung der Spektren auf Film	12
c) Der optische Vielkanalanalysator	12
III <u>Gewinnung und Verarbeitung der Meßdaten</u>	17
1.) Bestimmung der Anregungsrate	17
a) Für Zweiquantenanregung	17
b) Für Einquantenanregung	18
2.) Fehlerabschätzung	19
a) Bei der Bestimmung der Anregung	20
b) Bei der Messung der Lumineszenz	21
c) Die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung und das Auflösungsvermögen der Apparatur	23
3.) Zeitverhalten der Lumineszenz im nahen UV	23
a) Bei Anregung mit dem Rubinlaser	23
b) Bei Anregung mit dem N ₂ -Laser	23
IV <u>Experimentelle Ergebnisse und ihre Diskussion</u>	24
1.) Die freien Exzitonen und ihre Phononensatelliten	24
a) Messungen anderer Autoren	24
b) Experimentelle Ergebnisse	24
α) Bei Zweiquantenanregung	25
β) Bei Einquantenanregung	34

c) Diskussion der Meßergebnisse	34
α) Spontane Emission	34
β) Stimulierte Emission	37
2.) Rekombinationsprozesse der gebundenen Exzitonen	42
a) Überblick über das Spektrum der geb Ex an ZnO	42
b) Experimentelle Ergebnisse	43
c) Diskussion der Ergebnisse	50
3.) Die Wechselwirkung zwischen gebundenen Exzitonen und freien Elektronen	58
a) Experimentelle Ergebnisse	58
b) Diskussion der Meßergebnisse	65
4.) Die Wechselwirkung zwischen freien Exzitonen und freien Elektronen	70
a) Ergebnisse anderer Autoren	70
b) Experimentelle Ergebnisse	71
c) Diskussion der Ergebnisse	74
5.) Die Wechselwirkung zwischen freien Exzitonen	78
a) Messungen anderer Autoren	78
b) Experimentelle Ergebnisse	78
c) Diskussion der Ergebnisse	82
6.) Das Exzitonenmolekül	87
a) Die Linienform	87
b) Die Bindungsenergie E_M	88
c) Diskussion für ZnO	89
V <u>Überblick über die Lumineszenzprozesse von hochangeregten Halbleitern</u>	92
VI <u>Zusammenfassung</u>	97
<u>Anhang</u>	99
<u>Literaturverzeichnis</u>	102
Danksagung	
Lebenslauf	

I Einleitung

Die Untersuchung hochangeregter Halbleiter fand in den letzten Jahren starkes Interesse. Von der Erzeugung hoher Anregungsdichten erwartet man Aufschluß über die Teilchen und Quasiteilchen in Festkörpern (Elektronen, Exzitonen, Phononen u.a.), deren Wechselwirkung und Phasenübergänge (Mott-transition). Daneben kann die dabei häufig auftretende stimulierte Emission für die Laserentwicklung von technischem Nutzen sein z.B. [1-4]. Es sind schon einige Übersichtsartikel über dieses Gebiet veröffentlicht [5-8], trotzdem bleiben noch viele offene Fragen. 1966 wurde erstmals hochangeregtes ZnO untersucht und stimulierte Emission beobachtet [9]. In der Zwischenzeit erschienen mehrere Artikel darüber [10-25]. ZnO kristallisiert im Wurtzitgitter. Die 2p Elektronen des Sauerstoffs bilden die Valenzbandzustände. Das Kristallfeld und die Spin-Bahn Wechselwirkung heben die Entartung dieser p-Zustände auf. Die dadurch entstehenden Valenzbänder werden von höheren zu tieferen Energien mit A, B und C bezeichnet. Sie haben, da bei ZnO die Spinbahnaufspaltung negatives Vorzeichen besitzt, die Symmetrien Γ_7 , Γ_9 , Γ_7 . Das Leitungsband mit der Symmetrie Γ_7 entsteht aus den 4s Elektronen des Zinks. Die Energien für die n=1 Zustände der dipolerlaubten, transversalen Exzitonen lauten:

$$\begin{aligned} A^T &= 3,3763 \text{ eV} \quad [26] \\ 3,378 \text{ eV} &\leq B^T \leq 3,3856 \text{ eV} \\ C^T &\approx 3,420 \text{ eV} \end{aligned}$$

Nähere Einzelheiten finden sich in [26-32].

Abb.1 gibt einen schematischen Überblick über die Emissionsprozesse, die bei hoher Anregung nach den Ergebnissen anderer Autoren und diesen Untersuchungen bei ZnO von Bedeutung sind. In Klammern sind die Stellen dieser Arbeit angegeben, an denen die entsprechenden Emissionsprozesse näher behandelt werden. Die in Abb.1 verwendeten Abkürzungen bedeuten folgendes: E_{g}^A , E_{g}^B und E_{g}^C sind die Abstände vom Leitungsband zu den drei Valenzbändern A, B und C. A^T , B^T und C^T stellen die zugehörigen freien transversalen, erlaubten Exzitonenübergänge (n=1) dar. Aus Besetzungsgründen sind für die folgenden Untersuchungen

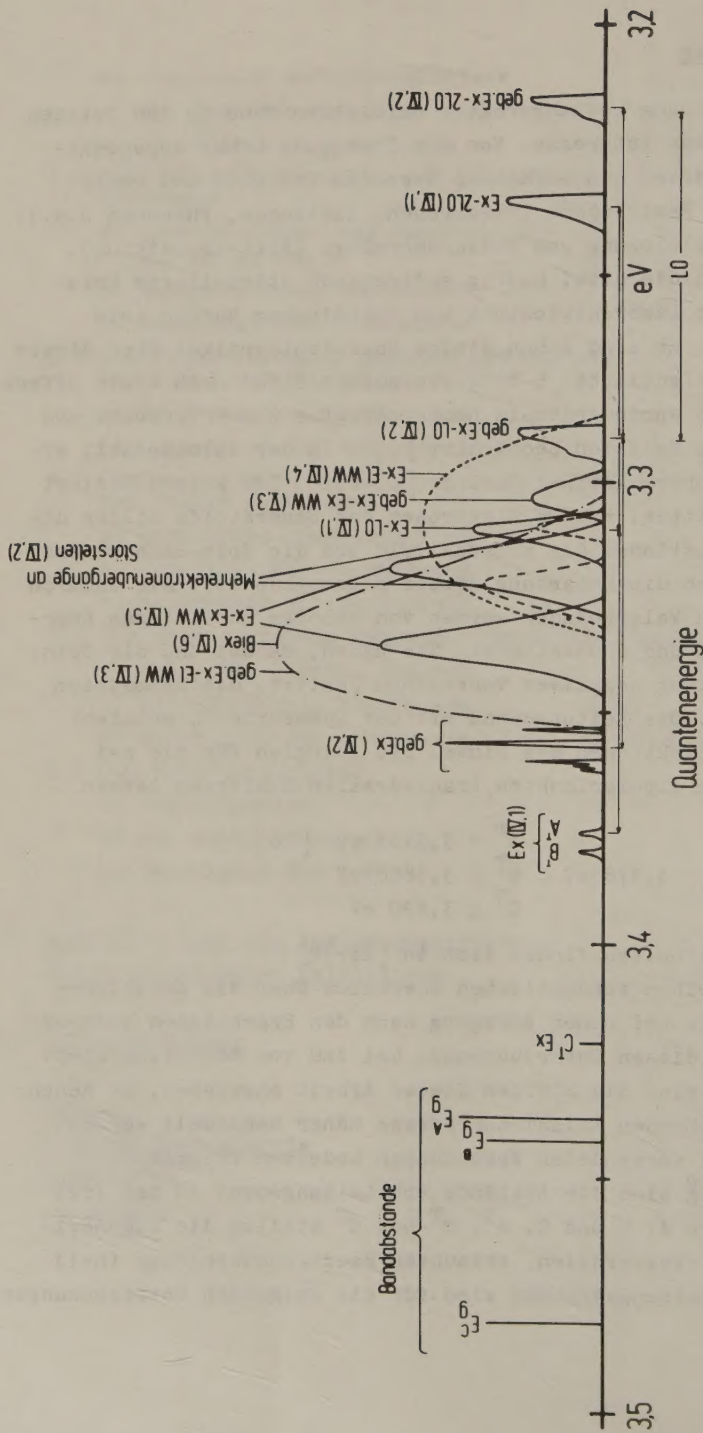


Abb.1: Schematische Darstellung der spektralen Lage der Emissionsprozesse, die bei hochangeregtem ZnO von Bedeutung sind

nur die A und B Exzitonen von Bedeutung. Diese freien Exzitonen heißen Ex im Gegensatz zu den gebundenen Exzitonen geb.Ex. Mit Biex wird das Biexziton oder Exzitonenmolekül bezeichnet. WW steht für das Wort Wechselwirkung. Der Abb.1 ist somit die ungefähre spektrale Lage der Emissionsprozesse zu entnehmen, die auf die WW zwischen Ex, geb.Ex und Elektronen(EI) zurückzuführen sind. Nachdem sowohl Ex als auch geb.Ex unter Emission von einem oder mehreren longitudinalen, optischen Phononen LO zerfallen können, werden die entsprechenden Emissionspeaks in Abb.1 gezeigt und als Ex-nLO bzw. geb.Ex-nLO bezeichnet, wobei $n=1,2,3,4$.

Diese Arbeit bringt die Untersuchung der Lumineszenz von ZnO bei hoher Anregung durch Ein- und Zweiquantenabsorption im Temperaturbereich von 4,2 K bis 300 K. Der Stand der Kenntnis über die einzelnen Emissionsprozesse an ZnO vor dieser Arbeit wird am Anfang der jeweiligen Kapitel aufgezeigt.

II Verwendete Apparaturen und Kristalle

1.) Allgemeiner Aufbau der Apparatur

Der allgemeine Aufbau der Apparatur, die für den größten Teil der Messungen verwendet wird, ist in Abb.2 dargestellt. Zur Anregung der Lumineszenz werden verschiedene Laser verwendet, die in II 2.) näher beschrieben sind. Wegen der hohen Leistungen von ca. $10^{-2} \dots 10^2 \text{ MW/cm}^2$ ist die Anregung nur mit kurzen Impulsen möglich. Das Licht des Lasers wird durch geeichte Filter F abgeschwächt und zu einem geringen Teil mit einem Strahlteiler S_1 auf eine Photodiode PD gerichtet, deren Signal zur Registrierung des Laserimpulses vom Schirm eines schnellen Zweistrahloszillographen (Tektronix Mod.555) abphotographiert wird. Der durchgehende Teil des Laserlichtes wird mit einer Linse auf den in einem Kühltopf befindlichen Kristall fokussiert.

Zur absoluten Eichung der Photodiode kann der Laserstrahl statt auf den Kristall auf ein selbstgebautes Laserkalorimeter gerichtet werden. Aus der Energie, der Halbwertsbreite des Laserimpulses und aus der bestrahlten Fläche errechnet sich die auf

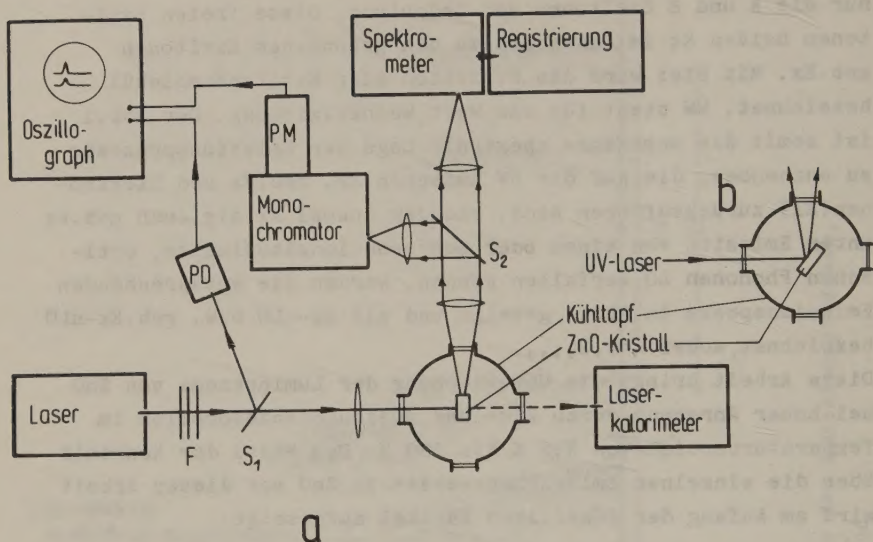


Abb.2a,b: Aufbau der Apparatur

den Kristall auffallende Lichtintensität J_0 in W/cm^2 . Das Lumineszenzlicht wird unter 90° zur Richtung des einfallenden Laserstrahls beobachtet. Abb.2a zeigt die Geometrie bei Zweiquantenanregung, bei Einquantenanregung wird der Kristall im allgemeinen verdreht (siehe Abb.2b). Ein Teil des Lumineszenzlichtes wird über einen Strahlteiler S_2 auf den Eingangsspalt eines Prismenmonochromators gerichtet, an dessen Ausgangsspalt sich ein Photovervielfacher (PM) befindet, dessen Signal auf dem zweiten Kanal des Oszillographen registriert wird. Damit kann man bei jedem Laserpuls das Zeitverhalten der Lumineszenzintensität bei der eingestellten Wellenlänge untersuchen. Der größte Teil des Lumineszenzlichtes fällt auf den Eingangsspalt eines Spektrometers, das bei jedem Laserpuls ein vollständiges Spektrum des interessierenden Wellenlängenbereichs erzeugt. Dieses Spektrum wird mit den unter II 5.) beschriebenen Geräten registriert.

Ein Teil der Messungen wurde im Laboratoire de Spectroscopie

et d'Optique du Corps Solide in Straßburg durchgeführt. Die dabei verwendete Apparatur zeigt im wesentlichen den gleichen Aufbau, doch dient zur spektralen Untersuchung des Lumineszenzlichtes nur ein Gerät (Spex 1700), das abwechselnd als Monochromator mit nachfolgendem PM oder als Spektrometer betrieben werden kann.

2.) Anregungsquellen

Zur Erzeugung hoher Anregungsraten G (= Anzahl der erzeugten El-Loch-Paare pro cm^3 und s^{-1}) in Halbleitern eignen sich im wesentlichen vier Methoden, die im folgenden vorgestellt werden sollen und von denen in dieser Arbeit zwei zur Anwendung kommen.

a) Zweiquantenanregung

Will man in einem Kristall homogen im Volumen El-Loch-Paare mit großer Dichte erzeugen, so läßt sich das am besten durch Zweiquantenabsorption erreichen. Dabei fällt auf den Kristall Licht hoher Intensität, dessen Energie $h\nu$ folgender Bedingung genügt:

$$E_K > h\nu > E_K/2$$

wobei E_K die energetische Lage der Eigenabsorptionskante ist. Da keine Einquantenabsorption stattfindet, dringt das Licht gut in den Kristall ein und es werden auf Grund der Zweiquantenabsorption nach Berücksichtigung der Reflexionsverluste gemäß

$$dJ = -K_2 J^2 dx$$

im Kristallvolumen durch Zusammenwirken von jeweils zwei Photonen El-Loch Paare erzeugt. J ist in obiger Gleichung die Intensität des Lichts, das in den Kristall eindringt in W/cm^2 und K_2 die Zweiquantenabsorptionskonstante. Bei nicht zu großen Kristalldicken d ($d \leq 0,1 \text{ cm}$) ist die insgesamt absorbierte Intensität J_{abs} viel kleiner als die einfallende Intensität J , d.h. man kann im ganzen Kristallvolumen mit konstantem J rechnen und erhält dementsprechend eine weitgehend homogene Anregung im durchstrahlten Volumen.

Da der Bandabstand bei ZnO ca. 3,4 eV beträgt, ist für die Zweiquantenanregung ein gütegeschalteter Rubinlaser mit einer Quantenenergie $h\nu = 1,786 \text{ eV}$ besonders geeignet. Die Zwei-

quantenanregung mit Rubinlaserlicht fand in ZnO schon für Lumineszenz- und Photoleitungsmessungen Verwendung. [20,23, 33-35]. K_2 liegt für Rubinlaserlicht bei $2,3 \cdot 10^8 \text{ cm/W}$ [34,35]. Der bei diesen Messungen verwendete Rubinlaser, der mit einer Pockelszelle geschaltet wird, hat folgende Daten:

Maximale Energie pro Impuls: $\approx 0,5 \text{ Ws}$

Halbwertsbreite des Laserimpulses (FWHM) $\approx 40 \text{ ns}$

Impulswiederholfrequenz: 10^{-2} Hz .

Die Lichtintensität, der die Oberfläche eines ZnO-Kristalles ausgesetzt werden kann, ohne daß sie schon beim ersten Laserschuß zerstört wird, hängt stark von der Oberflächenbeschaffenheit ab und liegt maximal bei etwa 250 MW/cm^2 . Mit dem oben beschriebenen Laser läßt sich also etwa eine Fläche von 6 mm^2 mit dieser Intensität bestrahlen. Die Anregungsrate G im Volumen beträgt dabei etwa $G \approx 3 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

b) Einquantenanregung

Die zweite Möglichkeit, um hohe Anregungsdichten zu erzeugen, ist die Bestrahlung des Kristalls mit intensiven Lichtimpulsen mit einer Energie, die größer als die Absorptionskante ist. Die Eindringtiefe des Lichtes beträgt dabei entsprechend der hohen Absorptionskonstante ca. $10^{-2} \dots 10 \text{ }\mu\text{m}$, d.h. es wird nur eine sehr dünne Oberflächenschicht des Kristalles angeregt, was u.U. Oberflächeneffekte begünstigt. Ferner nimmt bei diesem Verfahren die Anregungsdichte exponentiell mit der Eindringtiefe des Lichtes ab, wodurch Messungen der Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungsdichte verfälscht werden können. Da sich aber mit diesem Verfahren noch höhere Anregungsraten ($G \approx 5 \cdot 10^{29} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) erreichen lassen als mit Zweiquantenabsorption und da die Dicke des angeregten Volumens einen Einfluß auf das Emissionsverhalten der Kristalle hat (IV 1), wird in dieser Arbeit auch die Einquantenanregung verwendet. Dabei werden zwei verschiedene Lichtquellen benützt:

α) Die Oberwelle des Rubinlasers

Vor den oben beschriebenen Rubinlaser kann zur Erzeugung der Oberwelle ein geeignet orientierter KDP Kristall zwischen den Filtern F und dem Strahlteiler S_1 angebracht werden. Unmittelbar hinter diesem Kristall steht noch ein 2 mm dickes UG1 Filter,

das die Oberwelle des Rubins durchläßt und die Grundwelle absorbiert. Bei genauer Justierung des Oberwellenkristalls läßt sich eine Energie in der Oberwelle von 10 m Ws erreichen (Wirkungsgrad 2%). Die Impulshalbwertsbreite beträgt ca. 30 ns, die Wiederholfrequenz ebenfalls 10^{-2} Hz. Die maximale Lichtintensität, die auf die ZnO Kristalloberfläche fallen darf, damit diese nicht zerstört wird, liegt bei etwa 5 MW/cm^2 . Die maximal bestrahlbare Fläche beträgt also wieder ca. 7 mm^2 .

β) Der N_2 -Laser

Bei den Messungen in Straßburg wird als Anregungsquelle ein N_2 -Laser verwendet (Lambda Physik). Dieser Laser hat folgende Daten:

Maximale Ausgangsenergie pro Puls	$\approx 1 \text{ m Ws}$
Puls Halbwertsbreite	2,7 ns
Puls Wiederholfrequenz	$\approx 10 \text{ Hz}$

Je nach eingestellter Impulsenergie lassen sich damit Flächen von $0,3$ bis 3 mm^2 mit einer Lichtintensität von maximal 5 MW/cm^2 bestrahlen. Die Firma Lambda-Physik stellte uns auch für die Messungen in Erlangen kurzzeitig einen N_2 -Laser zur Verfügung.

Die Bestimmung der Anregungsrate aus der einfallenden Lichtintensität ist bei Einquantenanregung nicht unproblematisch und wird daher in III 1.) gesondert besprochen.

c) Andere Anregungsquellen

Eine weitere Methode zur Erzeugung hoher Anregungsdichten ist die Beschießung der Kristalle mit Elektronenstrahlen. Diese Methode wird häufig angewendet [9-11,13,14,16,17,19,21,22]. Typische, in der Literatur angegebene Daten des gepulsten Elektronenstrahls sind:

Beschleunigungsspannung der Elektronen	20-40 KV
Stromdichte auf der Probenoberfläche	$\lesssim 10 \text{ A/cm}^2$
Pulsdauer	$\approx 100 \text{ ns}$

Das entspricht einer Leistungsdichte von etwa $0,4 \text{ MW/cm}^2$. Da die Eindringtiefe bei ca. $2-5 \mu\text{m}$ liegt und bei Anregung mit El-Strahlen etwa die dreifache Energie des Bandabstandes zur Erzeugung eines El-Lochpaares benötigt wird, betragen die

maximalen Anregungsraten ca. $5 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und entsprechen damit den bei Zweiquantenanregung erreichten. Die Elektronenstrahlanregung hat jedoch den Nachteil, daß ca. 70% der einfallenden Intensität nicht zur Erzeugung von El-Loch-Paaren dienen, sondern die Aufheizung des Kristallgitters bewirken. [9] Will man den Einfluß dieser Aufheizungseffekte gering halten, darf man die Lumineszenz nur während der ersten wenigen nsec des Elektronenimpulses beobachten. Dazu ist eine aufwendige Elektronik nötig. Aus diesen Gründen wird bei dieser Arbeit auf die Verwendung eines Elektronenstrahls als Anregungsquelle verzichtet.

Die Erzeugung hoher Anregungsdichten durch Ladungsträgerinjektion in einem p-n Übergang, wie sie für III-V Verbindungen üblich ist, läßt sich für ZnO nicht realisieren, da es nur n- und kein p-leitendes ZnO gibt. [36].

3.) Die verwendeten Kristalle und deren Präparation

Die für diese Arbeit verwendeten Kristalle werden aus der Dampfphase gezüchtet [37]. Die Konzentration der Fremdzusätze liegt für undotierte Kristalle bei 10 ppm. Bei manchen Kristallen kann wegen eines nichtstöchiometrischen Wachstums ein Zinküberschuß auf Grund von Sauerstofffehlstellen bis ca. 300 ppm auftreten [38]. Die Kristalle wachsen im allgemeinen in Form von hexagonalen Prismen (Bleistifte). Die Abmessungen der überwiegend verwendeten Kristalle sind:

Dicke: 1-7 mm Länge: 5-20 mm

Für die Untersuchung der Lumineszenz bei Zweiquantenanregung werden die Kristalle zu Quadern geschliffen, wobei die kristallographische c-Achse senkrecht zu einem der drei Flächenpaare steht. In einigen Fällen wird besonders die stimulierte Emission untersucht. Als Resonatorflächen dienen dabei entweder zwei gegenüberliegende, möglichst vollkommene Wachstumsflächen, oder zwei geschliffene und polierte Flächen. In beiden Fällen liegt die Parallelität der beiden Flächen etwa bei 20' und die Ebenheit bei einigen Wellenlängen über einer Fläche von ca. $1-2 \text{ mm}^2$. Es werden keine dielektrischen Beschichtungen oder externe Spiegel verwendet. Soll jedoch die Ausbildung eines Resonators vermieden werden, darf man nur die Fläche polieren,

durch die das Anregungslicht in den Kristall eindringt und die Fläche, durch die das Lumineszenzlicht austritt. Alle anderen Flächen müssen mattiert sein oder sonst eine unregelmäßige Oberfläche haben. Damit lassen sich allerdings nur die Lasermoden unterdrücken, nicht aber die Superstrahlung.

Bei der Einquantenanregung ist nur eine Fläche für Anregung und Emission wichtig. Es werden in diesem Fall Wachstumsflächen oder polierte und teilweise geätzte Flächen verwendet. Zum Ätzen legt man die Kristalle für 10-15 Minuten in konzentrierte H_3PO_4 und spült anschließend mit p.a. Methanol und destilliertem H_2O . Ein charakteristischer Einfluß dieser Oberflächenbehandlung auf das Lumineszenzverhalten der Kristalle ist nicht feststellbar.

Manchmal wachsen die ZnO-Kristalle auch in Form dünner Plättchen (Dicke $100\text{ }\mu\text{m}$ bis 1 mm) mit unregelmäßigem Umfang, wobei die c-Achse in der Plättchenebene liegt. Solche Kristalle werden ebenfalls zur Messung verwendet. Sie zeigen das gleiche Emissionsverhalten wie die hexagonalen Exemplare.

Für einige Messungen waren dotierte Kristalle erwünscht, wobei die Dotierung während der Züchtung der Kristalle erfolgt. [37].

4.) Die Kryostaten

Der für den größten Teil der Messungen verwendete Metall-Kryostat ist in Abb.3 schematisch dargestellt.

Die Außenwand des Kryostaten besteht aus einem Messingzylinder, der in Höhe des Kristalls vier um jeweils 90° versetzte Quarzfenster hat. Er kann mit einer Öldiffusionspumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe auf etwa 10^{-5} Torr evakuiert werden. Dadurch sinkt die Wärmeleitfähigkeit des Gases im Kryostaten sehr stark ab. Im Inneren des Kryostaten befindet sich der sog. Stickstoffschild. Das ist ein ringförmiger Tank, der mit flüssigem N_2 oder O_2 gefüllt ist und an dem ein vernickelter Kupferzylinder hängt, der den Heliumbehälter so weit wie möglich einschließt und verhindert, daß die Außenwand des Kryostaten mit 300 K auf den He-Tank einstrahlt. Um die Wärmeleitfähigkeit gering zu halten, sind der N_2 -Tank und der flüssig He-Behälter an dünnwandigen Röhrchen aufgehängt, die aus einem schlecht

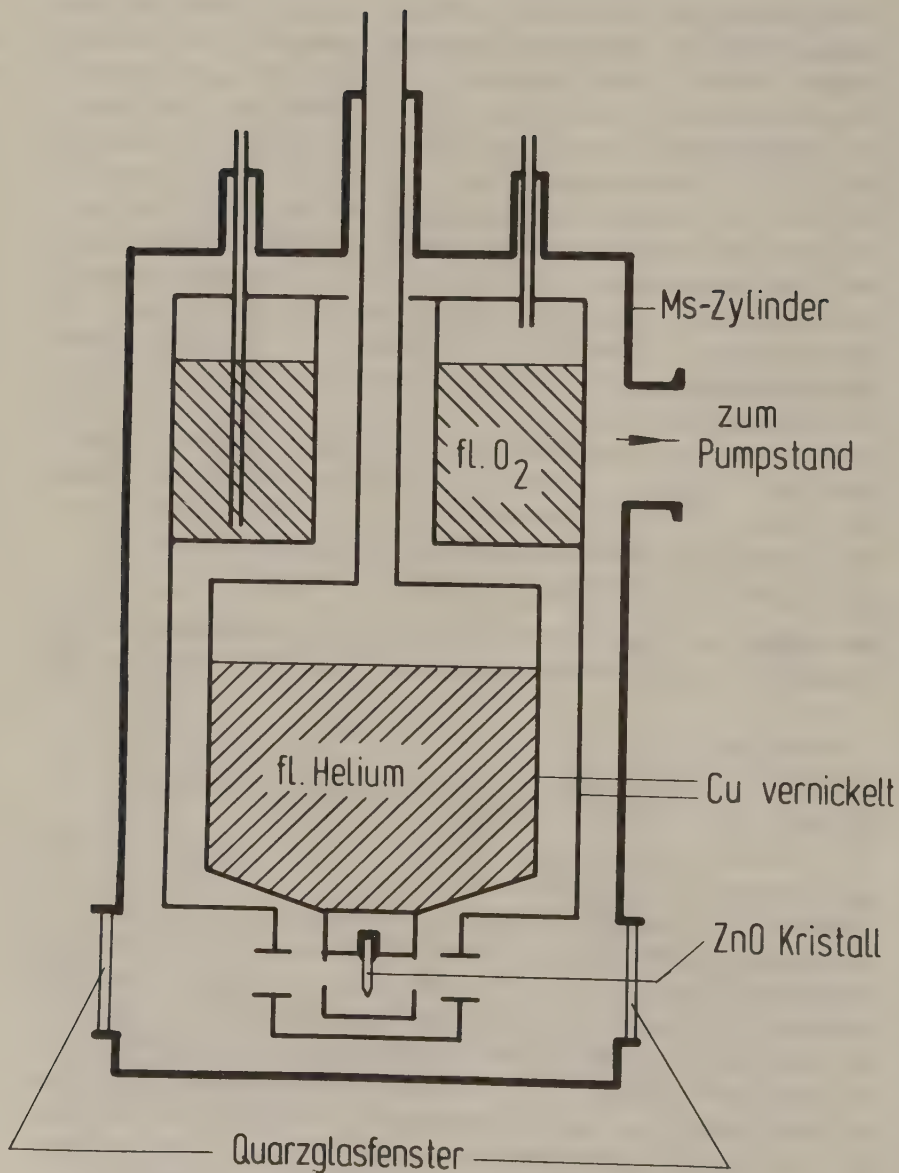


Abb.3: Der Aufbau des Kryostaten

wärmeleitenden Metall bestehen und gleichzeitig zum Füllen der Behälter dienen. Unten an dem He-Behälter befindet sich ein Cu-Block, der eine Bohrung zur Aufnahme des Kristalles hat. Um guten thermischen Kontakt zu erreichen, wird der Kristall mit einer Wärmeleitpaste in dieser Bohrung festgeklebt. Zur Temperaturmessung befinden sich in dem Cu-Block zwei Thermoelemente (Cu/Konstanten und Au-Fe/Chromel) und ein Allen-Bradley Widerstand. Ferner kann ein weiteres Thermoelement direkt an dem Kristall angebracht werden, um zu kontrollieren, ob der Kristall dieselbe Temperatur wie der Kupferblock annimmt. Das ist für Temperaturen über ca. 40 K der Fall. Bei tieferen Temperaturen ist der Kristall etwas wärmer als der Kupferblock. Die Temperaturdifferenz nimmt mit abnehmender Temperatur zu und beträgt ca. 2-6 K wenn in dem Tank flüssiges He eingefüllt ist, je nach Größe und Befestigungsart des Kristalls. Wenn der Kryostat ganz mit fl. He gefüllt ist (0,7 l), dauert es ca. 3 Stunden bis dieses Helium verdampft. Anschließend erwärmt sich der Kryostat langsam. Der Aufwärmprozeß kann beschleunigt werden, indem man Preßluft in den Tank bläst. Unterbricht man die Preßluftzufuhr, so bleibt die Temperatur auf Grund der großen Wärmekapazität des Cu-Blockes und des He-Tanks so lange konstant, daß Messungen bei fester, beliebig wählbarer Temperatur möglich sind.

Bei den in Straßburg durchgeführten Messungen befindet sich der Kristall in einem Badkryostat aus Quarzglas. Dieser hat den Vorteil, daß der Kristall wirklich die Temperatur des flüssigen Heliums annimmt, es ist aber nicht möglich, höhere Temperaturen einzustellen.

5.) Nachweis der Lumineszenz

a) Multiplier

Der in Abb.2 gezeigte Monochromator mit nachgeschaltetem Multiplier (Valvo XP 1004) wird sinnvollerweise nur verwendet, um das Zeitverhalten einer einzigen Emissionslinie zu untersuchen, deren spektrale Lage schon vorher bekannt ist.

Wollte man damit ein Spektrum, das ca. 250 Å umfaßt, mit einer Auflösung von 5 Å bei konstanter Anregungsintensität aufnehmen, so wären dazu wegen der Schwankung der einzelnen Laserimpulse

ca. 150 Laserschüsse erforderlich, entsprechend einer Meßzeit von über vier Stunden. Diese Zeit ist größer als die Standzeit des He-Kryostaten mit einer Füllung, außerdem beschädigen die stärksten verwendeten Laserimpulse die Kristalloberfläche schon nach wenigen Schüssen.

Um zu endlichen Meßzeiten zu kommen, wurden Möglichkeiten gesucht, die es gestatten, bei einem einzigen Laserschuß ein Spektrum des gesamten, interessierenden Wellenlängenbereichs zu erhalten. Dafür bieten sich an:

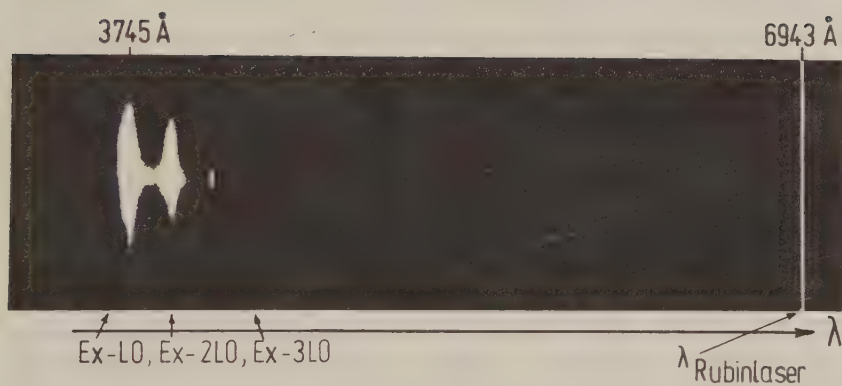
b) Registrierung der Spektren auf Film

Bei der Registrierung der Spektren auf Film wird das von einem Spektrometer entworfene Spektrum auf einen hochempfindlichen Film (Kodak 2475 Recording Film) abgebildet. Für nicht zu geringe Anregungsraten reicht bei Zweiquantenanregung ein Laserschuß aus, um ein vollständiges Spektrum zu erzeugen. Abb.4 zeigt die Kopie eines derartigen Spektrums. Man erkennt die Phononensatelliten des freien Exzitons $Ex - nLO$ (siehe IV 1.)). Als Bezugspunkt für die Wellenlängenbestimmung des Lumineszenzlichtes dient das Streulicht des Rubinlasers ($\lambda = 6943 \text{ \AA}$), das mitphotographiert ist. Zur Eichung wird ein Hg-Spektrum aufgenommen.

Mit diesem Verfahren ist es möglich, die spektrale Lage der Emissionslinien z.B. in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Über die Intensität der Linien lassen sich jedoch nur qualitative Aussagen machen, etwa in dem Sinn, daß man feststellen kann, welche Linien besonders intensiv sind. Eine quantitative Aussage mit Hilfe von Schwärzungsmessungen mit einem Mikrophotodensitometer ist nicht möglich, da die hochempfindlichen Filme eine stark nichtlineare Empfindlichkeitskennlinie haben und die Reproduzierbarkeit von der Vorgeschichte des Filmmaterials (Lagerbedingungen u.a.) und den Entwicklungsparametern (Temperatur, Zeit und Alter des Entwicklers) abhängt.

c) Der optische Vielkanalanalysator (OMA)

Um die obengenannten Schwierigkeiten zu umgehen, wird für viele Messungen zur Registrierung des Lumineszenzlichtes ein



$T=90K$

Abb.4: Ein Beispiel für die Registrierung der Lumineszenzspektren auf Film bei Zweiquantenanregung

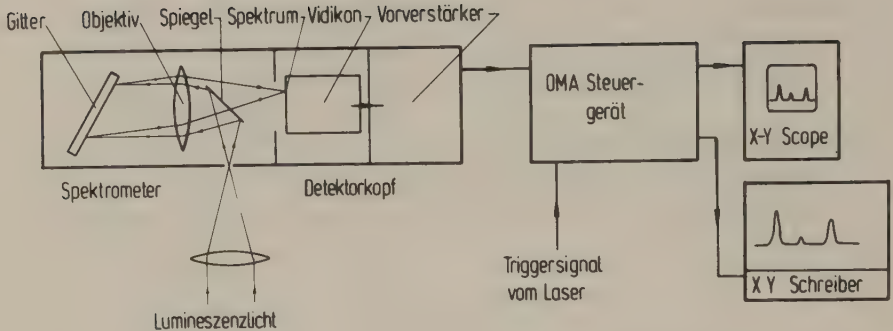


Abb.5: Der Aufbau des optischen Vielkanalanalysators (OMA)

optischer Vielkanalanalysator OMA (Fa. PAR/SSRI) verwendet. Den Aufbau und die Wirkungsweise des OMA zeigt Abb.5. Das vom Kristall kommende Lumineszenzlicht wird auf den Eingangsspalt eines Spektrometers fokussiert. Das hier verwendete Spektrometer besitzt ein Kameraobjektiv als abbildende Einheit. Das hat den Vorteil, daß man ein hohes Öffnungsverhältnis erreicht und sich die Lineardispersion durch Einsetzen von Objektiven verschiedener Brennweite schnell ändern läßt. Es hat den Nachteil, daß man zu kurzen Wellenlängen hin durch die Durchlässigkeitsgrenze des Objektivs beschränkt ist (ca. 360 nm) und sich im nahen UV schon der Farbfehler bemerkbar macht. Das Spektrometer entwirft ein Spektrum auf das Siliziumdiodentarget eines Vidikons. Diese Siliziumdioden werden von einem Elektronenstrahl alle 32 ms auf ein bestimmtes Potential aufgeladen. Der Elektronenstrahl (Durchmesser 25 μm) tastet dabei die Fläche, auf die das Spektrum entworfen wird, in 500 schmalen Streifen parallel zu den Spektrallinien ab. Zwischen zwei "scans" entladen sich die Dioden teilweise wieder durch ihren Dunkelstrom und den durch das einfallende Licht erzeugten Photostrom. Damit ist der zum Aufladen der Photodioden nötige Strom proportional zu der eingefallenen Lichtmenge und zum Dunkelstrom. Das Steuergerät digitalisiert das Stromsignal und speichert

es in einem von 500 Kanälen, die den 500 Streifen auf dem Vidikontarget zugeordnet sind. Die Kanalnummer ist demnach ein Maß für die Wellenlänge.

Das Gerät besitzt zwei solche Speicher. Man kann in einem nur den Dunkelstrom speichern, im anderen Dunkelstrom und Meßsignal und beide voneinander subtrahieren. Die Differenz ist proportional zur Lichtmenge, die auf das Vidikon gefallen ist und damit proportional zur Lumineszenz L des Kristalls. Diese Information kann mit einem Digitalanalogwandler wieder in ein analoges Signal umgesetzt und auf einem X-Y-Oszillographen oder einem X-Y-Schreiber dargestellt werden.

Als Beispiele für solche Spektren sind in Abb.6a-c Quecksilberspektren bei verschiedenen Lineardispersionen des Spektrometers dargestellt. Die Lineardispersion ist durch die Brennweite des Objektivs und die Gitterkonstante bestimmt. Man kann das Vidikon statt mit dem oben beschriebenen Spektrometer auch mit anderen Geräten betreiben, so wird es bei den Messungen in Straßburg an einem 0,75 m Spex verwendet. Die Empfindlichkeit der hier gezeigten Anordnungen ist geringer als die eines PM (ungefähr nur einen Faktor $10^{-1} \dots 10^{-2}$), doch hinreichend, um bei Zweiquantenanregung mit einem einzigen Laserschuss ein vollständiges Spektrum auch bei niedrigen Anregungsdichten zu erhalten.

Bei Anregung mit der Rubinlaseroberwelle läßt sich die Lumineszenz nur für höhere Anregungen mit einem Laserschuss registrieren. Aus apparativen Gründen und wegen der geringen Wiederholfrequenz ist die Summierung von mehreren Laserschüssen nicht möglich. Bei der Verwendung des N_2 -Lasers ergibt sich bei gleicher Anregungsrate auf Grund der wesentlich geringeren Impulsdauer bei jedem Anregungsimpuls eine entsprechend kleinere Lumineszenzlichtmenge als bei der Rubinoberwelle. Wegen der relativ hohen Wiederholfrequenz des N_2 -Lasers (ca. 10 Hz) kann man jedoch bis zu 300 Laserschüsse aufintegrieren und somit sogar bei niedrigen Anregungen zu brauchbaren Spektren gelangen. Bei Zweiquantenanregung ist bei stimulierter Emission die emittierte Lumineszenzintensität so groß, daß das Vidikon in den nichtlinearen Bereich bzw. in Sättigung kommt. In diesem Fall wird die Lichtintensität durch Siebblenden oder zwei gegen-

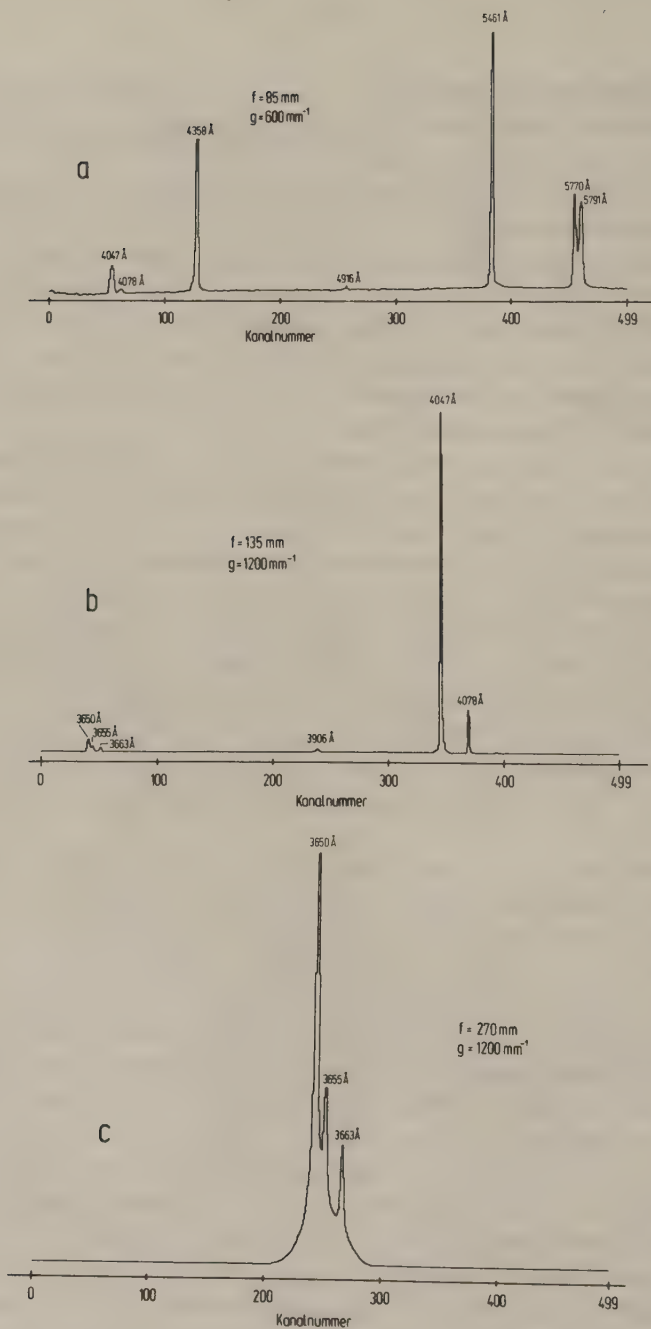


Abb. 6a-c: Hg-Spektren, die mit dem OMA mit unterschiedlicher
 Lineardispersion aufgenommen wurden.
 (f = Brennweite, g = Zahl der Gitterstriche pro mm)

einander verdrehbare Polarisationsfolien abgeschwächt. Da im allgemeinen nur ein kleiner Spektralbereich ($\Delta\lambda \sim 200 \text{ \AA}$) untersucht wird, ist es nicht nötig, die Spektren mit der spektralen Empfindlichkeit der Apparatur zu korregieren. Durch einen Ausbau des OMA mit einem trockeneisgekühlten Gehäuse zur Reduzierung des Dunkelstroms und durch einen Bildverstärker ließe sich die Empfindlichkeit der Apparatur noch um einige Größenordnungen erhöhen.

III Gewinnung und Verarbeitung der Meßdaten

In diesem Abschnitt sollen einige für die Auswertung der Meßdaten wichtige Punkte und einige allgemeine Resultate dargestellt werden.

Im nächsten Kapitel folgen dann die zu den einzelnen Emissionsprozessen gehörigen Ergebnisse und ihre Interpretation.

1.) Bestimmung der Anregungsrate

a) Für Zweiquantenanregung

Bei allen Messungen werden die zu untersuchenden Kristalle mit kurzen Laserlichtimpulsen angeregt. Die der Messung direkt zugänglichen Größen sind die Energie des Laserimpulses E_L (mit einem Laserkalorimeter) und seine zeitliche Halbwertsbreite τ_L . Bestimmt man noch den Querschnitt F des annähernd homogenen Strahles am Ort des Kristalls, so läßt sich daraus die auf den Kristall auffallende Lichtintensität J_0 berechnen.

$$J_0 = \frac{E_L}{\tau_L \cdot F} ; \dim J_0 = \frac{\text{Leistung}}{\text{Fläche}}$$

Für den Vergleich zwischen verschiedenen Messungen ist es jedoch günstiger, die Zahl der durch das einfallende Licht pro Volumen- und Zeiteinheit erzeugten El-Loch-Paare zu kennen. Diese Größe heißt Anregungsrate G und hat die Dimension $\text{Zeit}^{-1} \text{Länge}^{-3}$. Bei Zweiquantenanregung mit dem Rubinlaser läßt sich G aus J_0 relativ einfach bestimmen, da die Zweiquantenabsorptionskonstante K_2 für ZnO bei der Rubinlaserwellenlänge

($\lambda = 6943 \text{ \AA}$) bekannt ist. [34,35].

$$\text{Es gilt} \quad K_2 \approx 2,3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}}{\text{W}}$$

Diese Konstante ist weitgehend orientierungsunabhängig und ändert sich auch mit der Temperatur nicht wesentlich, da die Änderung des Bandabstandes ΔE_g und damit der Zustandsdichte im Temperaturbereich von 4 K bis 300 K gering ist.

($\Delta E_g = E_g(4\text{K}) - E_g(300\text{K}) = 0,04 \text{ eV}$) [39,40]. G wird somit aus J_0 bei nicht allzu dicken Kristallen folgendermaßen berechnet.

$$G = \frac{K_2}{2 h \nu_L} \cdot J_0^2 (1-R)^2$$

h = Planck'sches Wirkungsquantum

ν_L = Frequenz des Rubinlasers

R = Reflexionsvermögen des ZnO

(bei $6943 \text{ \AA}$: $R = 0,11$) [41,42]

Die bei den folgenden graphischen Darstellungen angegebenen G-Werte bei Zweiquantenanregung sind nach dieser Formel berechnet.

b) Für Einquantenanregung

Bei Einquantenanregung ist die Bestimmung von G aus J wesentlich schwerer. Es gibt keine Messungen der Absorptionskonstante von ZnO im Bereich der Wellenlänge des N_2 Lasers ($3371,5 \text{ \AA}$) und der Rubinlaseroberwelle ($3471,5 \text{ \AA}$). Extrapoliert man die Werte aus [29,32] zu den oben angegebenen Wellenlängen, so sollte gelten $K \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Die Messung an dünnen, aufgedampften ZnO Schichten liefert Werte von etwa $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [43]. Für das folgende soll eine mittlere Eindringtiefe des Lichtes $w = \frac{1}{K} \approx 0,1 \mu\text{m}$ angenommen werden. Da bei UV-Anregung das Anregungslicht nicht senkrecht auf den Kristall einfällt, sondern unter einem Winkel von 30° bis 60° , dürfte ein Wert von $R = 0,5$ für das Reflexionsvermögen realistisch sein.

Die Bestimmung der Anregungsrate wird weiter noch durch drei Effekte erschwert:

Die Oberfläche der Kristalle selbst zeigt eine starke Absorption, die von der Vorbehandlung abhängt. [29,44]

Die bei der UV-Anregung erzeugten El-Loch-Paare bilden teilweise Exzitonen. Diese haben eine Lebensdauer von ca. 10^{-10} - 10^{-9} sec (siehe IV 1.)) und diffundieren bei 77 K während dieser Zeit etwa $0,2 \mu\text{m}$ weit [45], d.h. die tatsächlich angeregte Schicht kann dicker sein als die mittlere Eindringtiefe des Lichtes. Für Elektronen dürfte der mittlere Diffusionsweg bei nicht allzugroßen Temperaturen kleiner sein, da ihre Lebensdauer als freie Ladungsträger zumindest bei tiefen Temperaturen nur etwa $2 \cdot 10^{-12}$ sec beträgt (siehe IV 3.)). Schließlich bilden sich an der Kristalloberfläche exzitonenfreie Schichten, deren Dicke von der Vorbehandlung abhängt [28,46].

Aus den obengenannten Gründen wird bei den nachfolgenden graphischen Darstellungen bei Einquantenanregung nur die Anregungsintensität J angegeben. Das ist die in den Kristall eindringende Lichtintensität, die sich aus der einfallenden Lichtintensität J_0 durch Berücksichtigung der Reflexion ergibt:

$$J = J_0(1-R) ; \quad R = 0,5$$

Berücksichtigt man bei der Bestimmung von G aus J nur die Eindringtiefe des Lichtes, so gilt:

$$G = \frac{J \cdot K}{h\nu_L} \quad \text{d.h.} \quad G \sim J$$

Demnach entspricht einer Anregungsintensität J von 1 MW/cm^2 eine Anregungsrate G von $1,7 \cdot 10^{29} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Das Verhältnis

$$\frac{G}{J} = 1,7 \cdot 10^{29} \frac{\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{\text{MW cm}^{-2}}$$

ist eine Art obere Grenze. Die tatsächliche Anregungsrate dürfte je nach Temperatur und Kristall bis zu einem Faktor drei niedriger liegen.

2.) Fehlerabschätzung

Es sollen nun die Fehler abgeschätzt werden, mit denen die Meßwerte behaftet sind.

a) Fehler bei der Bestimmung von J und G

Bei Anregung mit dem Rubinlaser wird sowohl bei Ein- als auch bei Zweiquantenanregung jeder auf den Kristall einfallende Laserpuls über eine Photodiode mit dem Oszillographen registriert und ausgemessen.

Für die Anregungsintensität J gilt:

$$J = \frac{A \cdot P_H}{\tau_L}$$

wobei P_H = Höhe des Laserpulses auf dem Oszillographenschirm
 τ_L = Halbwertsbreite des Laserimpulses. Sie wird als konstant angenommen. In die Fehlerrechnung geht deshalb ihre Schwankung ein.

A = Eichfaktor, der die Kalibrierung der Photodiode mit dem Laserkalorimeter, die bestrahlte Fläche und das Reflexionsvermögen enthält.

A wird bei der Auswertung einer Meßreihe konstant gehalten. Es trägt also nicht zur Schwankung der Meßwerte untereinander bei, sondern begrenzt die absolute Genauigkeit der angegebenen Größen.

Es gilt:

$$\frac{\Delta J}{J} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P_H}{P_H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau_L}{\tau_L}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{5}{30}\right)^2 + \left(\frac{7}{40}\right)^2} \approx 0,2$$

Für die Anregung mit der Rubinobewelle folgt:

$$\frac{\Delta J}{J} = 0,2$$

Bei Anregung mit der Grundwelle in Zweiquantenabsorption ergibt sich wegen $G \sim J^2$: $\frac{\Delta G}{G} \approx 0,4$. Der absolute Wert von G wird hierbei noch durch die Ungenauigkeit in der Kenntnis von K_2 beeinflusst. Für die absolute Genauigkeit erhält man also bei Zweiquantenanregung

$$\frac{\Delta G}{G} = \sqrt{\left(\frac{\Delta H}{H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta K_2}{K_2}\right)^2} \approx 0,35$$

Bei Verwendung der Einquantenanregung mit der Rubinlaseroberwelle gilt für die absolute Genauigkeit der angegebenen J-Werte:

Die bei der UV-Anregung erzeugten El-Loch-Paare bilden teilweise Exzitonen. Diese haben eine Lebensdauer von ca. 10^{-10} - 10^{-9} sec (siehe IV 1.)) und diffundieren bei 77 K während dieser Zeit etwa $0,2 \mu\text{m}$ weit [45], d.h. die tatsächlich angeregte Schicht kann dicker sein als die mittlere Eindringtiefe des Lichtes. Für Elektronen dürfte der mittlere Diffusionsweg bei nicht allzugroßen Temperaturen kleiner sein, da ihre Lebensdauer als freie Ladungsträger zumindest bei tiefen Temperaturen nur etwa $2 \cdot 10^{-12}$ sec beträgt (siehe IV 3.)). Schließlich bilden sich an der Kristalloberfläche exzitonenfreie Schichten, deren Dicke von der Vorbehandlung abhängt [28,46].

Aus den obengenannten Gründen wird bei den nachfolgenden graphischen Darstellungen bei Einquantenanregung nur die Anregungsintensität J angegeben. Das ist die in den Kristall eindringende Lichtintensität, die sich aus der einfallenden Lichtintensität J_0 durch Berücksichtigung der Reflexion ergibt:

$$J = J_0(1-R) ; \quad R = 0,5$$

Berücksichtigt man bei der Bestimmung von G aus J nur die Eindringtiefe des Lichtes, so gilt:

$$G = \frac{J \cdot K}{h\nu_L} \quad \text{d.h.} \quad G \sim J$$

Demnach entspricht einer Anregungsintensität J von 1 MW/cm^2 eine Anregungsrate G von $1,7 \cdot 10^{29} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Das Verhältnis

$$\frac{G}{J} = 1,7 \cdot 10^{29} \frac{\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{\text{MW cm}^{-2}}$$

ist eine Art obere Grenze. Die tatsächliche Anregungsrate dürfte je nach Temperatur und Kristall bis zu einem Faktor drei niedriger liegen.

2.) Fehlerabschätzung

Es sollen nun die Fehler abgeschätzt werden, mit denen die Meßwerte behaftet sind.

a) Fehler bei der Bestimmung von J und G

Bei Anregung mit dem Rubinlaser wird sowohl bei Ein- als auch bei Zweiquantenanregung jeder auf den Kristall einfallende Laserpuls über eine Photodiode mit dem Oszillographen registriert und ausgemessen.

Für die Anregungsintensität J gilt:

$$J = \frac{A \cdot P_H}{\tau_L}$$

wobei P_H = Höhe des Laserpulses auf dem Oszillographenschirm

τ_L = Halbwertsbreite des Laserimpulses. Sie wird als konstant angenommen. In die Fehlerrechnung geht deshalb ihre Schwankung ein.

A = Eichfaktor, der die Kalibrierung der Photodiode mit dem Laserkalorimeter, die bestrahlte Fläche und das Reflexionsvermögen enthält.

A wird bei der Auswertung einer Meßreihe konstant gehalten. Es trägt also nicht zur Schwankung der Meßwerte untereinander bei, sondern begrenzt die absolute Genauigkeit der angegebenen Größen.

Es gilt:

$$\frac{\Delta J}{J} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P_H}{P_H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau_L}{\tau_L}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{5}{30}\right)^2 + \left(\frac{7}{40}\right)^2} \approx 0,2$$

Für die Anregung mit der Rubinobervelle folgt:

$$\frac{\Delta J}{J} = 0,2$$

Bei Anregung mit der Grundwelle in Zweiquantenabsorption ergibt sich wegen $G \sim J^2$: $\frac{\Delta G}{G} \approx 0,4$. Der absolute Wert von G wird hierbei noch durch die Ungenauigkeit in der Kenntnis von K_2 beeinflusst. Für die absolute Genauigkeit erhält man also bei Zweiquantenanregung

$$\frac{\Delta G}{G} = \sqrt{\left(\frac{\Delta H}{H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta K_2}{K_2}\right)^2} \approx 0,35$$

Bei Verwendung der Einquantenanregung mit der Rubinlaseroberwelle gilt für die absolute Genauigkeit der angegebenen J-Werte:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{\Delta A}{A} = 0,5$$

Dieser Fehler wird im wesentlichen durch das Reflexionsvermögen bedingt.

Bei Anregung mit dem N_2 -Laser wird nur einmal der Absolutwert der Pulsenergie E_L bestimmt. Die Halbwertsbreite entnimmt man dem Datenblatt. Die Variation von J läßt sich durch kalibrierte Abschwächungsfilter erzeugen. Dieses Verfahren ist möglich, da der N_2 -Laser wesentlich stabiler arbeitet als der Rubin-laser.

Der relative Fehler der J -Werte innerhalb einer Messung ist bedingt durch die Schwankung der Ausgangsimpulse (ca. 10%) und die Genauigkeit der Kenntnis der Filtertransmission T_F d.h.

$$\frac{\Delta J}{J} = \sqrt{\left(\frac{\Delta E_L}{E_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_F}{T_F}\right)^2} \approx 0,15$$

Die absolute Genauigkeit von J ist im wesentlichen wieder durch die Kenntnis der bestrahlten Fläche und des Reflexionsvermögens gegeben. Es gilt: $\frac{\Delta J}{J} \approx 0,5$.

b) Fehler bei der Messung der Lumineszenz.

Die Lumineszenz L läßt sich in willkürlichen Einheiten (w.E.) aus der Fläche eines Emissionspeaks im Protokoll des X-Y-Schreibers folgendermaßen ausrechnen

$$L = L_{\text{gem}} \cdot S^{-1} \cdot OF$$

wobei L = Lumineszenz in willkürlichen Einheiten

L_{gem} = gemessene Fläche eines Lumineszenzpeaks im Spektrum

S = Abschwächungsfaktor, um den die Lichtintensität vor Eintritt in das Spektrometer abgeschwächt wird.

OF = Faktor, um den das analoge Ausgangssignal des OMA gedehnt wird, um für die Spektren eine zur Auswertung handliche Höhe zu erreichen.

Für den relativen Fehler $\frac{\Delta L}{L}$ gilt somit

$$\frac{\Delta L}{L} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L_{gem}}{L_{gem}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta OF}{OF}\right)^2}$$

Es gilt ungefähr:

$$0,02 \leq \frac{\Delta L_{gem}}{L_{gem}} \leq 0,5$$

Die Genauigkeit, mit der die Fläche eines Emissionspeaks bestimmt werden kann, hängt ab vom Signal-Rauschverhältnis und davon, ob die zu untersuchende Linie im Spektrum getrennt von anderen Linien ist, oder sich mit diesen überlappt.

Für S folgt:

$$0 \leq S \leq 0,3$$

Bei sehr intensiven Lumineszenzspektren ist es nötig, die Lumineszenz abzuschwächen, um im linearen Bereich des OMA zu bleiben. Die Abschwächung wird entweder mit Siebblenden (Abschwächungsfaktoren 10^{-1} und 10^{-2}) oder mit Polarisationsfiltern durchgeführt, die sich gegeneinander verdrehen lassen. Bei hohen Abschwächungsfaktoren zeigt sich, daß der Polarisationsgrad dieser Folien (Jena UV Polarisationsfolien) von der Wellenlänge abhängt. Dadurch ist im wesentlichen der Fehler von S bedingt.

Die Abschätzung für OF liefert

$$0 \leq \frac{\Delta OF}{OF} \leq 0,1$$

und gibt die Genauigkeit wieder, mit der der kontinuierliche vertical display expansion Faktor des OMA geeicht werden kann. Aus Berücksichtigung der drei Beiträge folgt

$$0,02 \leq \frac{\Delta L}{L} \leq 0,6$$

wobei die Genauigkeit von L bei sehr geringen Lumineszenzintensitäten durch das Rauschen des OMA und bei sehr hohen durch die Genauigkeit der Abschwächungsfaktoren bestimmt wird.

c) Die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung
und das Auflösungsvermögen der Apparatur

Das Auflösungsvermögen ist von der Lineardispersion des Spektrometers, von der Güte der Abbildung und von der Fokussierung des Elektronenstrahls auf das Siliziumdiodentarget im Vidikon abhängig. Bei der am meisten verwendeten Kombination ($f = 135$ mm, Gitter mit 1200 Strichen/mm) beträgt das Auflösungsvermögen $\frac{\lambda}{\Delta \lambda}$ etwa 10^3 , d.h. es werden zwei Linien getrennt, die etwa 3 bis 4 meV voneinander entfernt liegen. Die absolute Genauigkeit bei der Bestimmung der Wellenlänge ist durch die Genauigkeit der aus dem Hg-Spektrum gewonnenen Eichkurve, und durch die Stabilität und Reproduzierbarkeit von OMA-Elektronik und X-Y-Schreiber bestimmt. Die im folgenden gemachten Angaben von Quantenenergien des Lumineszenzlichtes sind deshalb mit Fehlern von ca. $\lesssim 5$ meV behaftet. Die Messungen in Straßburg weisen, wegen der höheren Lineardispersion, ein besseres Auflösungsvermögen und eine höhere absolute Genauigkeit auf. Man erhält ein Auflösungsvermögen von etwa $3 \cdot 10^3$ (entsprechend 1 meV), die Genauigkeit bei der Bestimmung der Wellenlänge liegt bei 1 bis 2 Å entsprechend 1 bis 2 meV.

3.) Zeitverhalten der Lumineszenz im nahen UV

a) Bei Anregung mit dem Rubinlaser (Grund- und Oberwelle)

Mit der verwendeten Apparatur ist es möglich, bei einer bestimmten Wellenlänge mit Hilfe des Multipliers (Abb.2) das Zeitverhalten zu registrieren. Dabei zeigt sich, daß die Lumineszenz den Laserimpulsen trägeheitslos folgt, die Abklingzeiten der Lumineszenz τ_{Lu} müssen also klein gegen die Halbwertsbreite der Laserimpulse τ_L ($\tau_L \approx 40$ ns) sein, d.h.

$$\tau_{Lu} \lesssim 7 \text{ ns.}$$

b) Bei Anregung mit dem N_2 -Laser

Bei den Messungen mit dem N_2 -Laser in Straßburg ist die kürzeste apparativ noch auflösbare Abklingzeit der Lumineszenz $\tau_{Lu} \approx 1$ ns. Die Untersuchung an Kristall ZP zeigte, daß für alle Emissionslinien die Abklingzeit unter der Meßgrenze liegt, d.h. $\tau_{Lu} < 1$ ns, nur die geb.Ex Linie bei 3,358 eV hatte ein τ_{Lu} von $\lesssim 2$ ns.

IV Experimentelle Ergebnisse und ihre Diskussion

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Dabei wird nur auf die Emissionsprozesse eingegangen, die nach den Untersuchungen dieser Arbeit und den Ergebnissen anderer Autoren für die Emission von hochangeregtem ZnO von Bedeutung sind. Die Unterteilung dieses Kapitels erfolgt auf Grund der verschiedenen Emissionsprozesse. Ein umfassender Überblick über die Lumineszenz von hochangeregten Halbleitern folgt in V.

1.) Die freien Exzitonen und ihre Phononensatelliten

Ein Überblick über das exzitonische Spektrum von ZnO findet sich in der Einleitung. In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse aus der Beobachtung der strahlenden Rekombination der freien Exzitonen (Ex) mit und ohne LO Phononenemission zusammengestellt. (Ex-nLO Banden $n = 0, 1, 2, \dots$)

a) Messungen anderer Autoren

Die Emission der Ex-nLO Linien wurde mit Zweiquantenanregung bisher nur bei 77 K beobachtet. Dabei tritt stimulierte Emission der Ex-LO Linie auf [20]. [47] bringt ebenfalls bei 77 K eine Untersuchung bei niedriger Einquantenanregung. In [10] wird für die gleiche Temperatur die stimulierte Emission der Ex-LO Linie beschrieben. Einige weitere Arbeiten [13, 14, 16, 17] zeigen die spektrale Lage der Ex-nLO Banden im Temperaturbereich von 5 bis 300 K bei Einquanten- und Elektronenstrahlanregung. Dabei werden keine konkreten Hinweise auf stimulierte Emission gegeben.

b) Experimentelle Ergebnisse

Die Messungen dieser Arbeit zeigen, daß das Emissionsverhalten der Ex-nLO Banden bei Ein- und Zweiquantenanregung sehr verschieden ist, insbesondere bezüglich der stimulierten Emission. Die experimentellen Ergebnisse werden deshalb für die beiden Anregungsarten getrennt beschrieben.

α) Bei Zweiquantenanregung

Der Lumineszenzwirkungsgrad der Rekombination ohne Phononenemission ist für freie Exzitonen bei ZnO sehr gering ($\lesssim 10^{-3}$). Zusätzlich kann diese Emission bei Zweiquantenanregung auf Grund der starken Reabsorption das angeregte Kristallvolumen nicht durchdringen und läßt sich deshalb nur auf einigen photographisch registrierten Spektren andeutungsweise erkennen.

Wesentlich besser sind dagegen die Ex-nLO ($n = 1, 2, 3, \dots$) Banden zu erkennen. Abb.7a-f bringt entsprechende Lumineszenzspektren für verschiedene Temperaturen. Die Anregungsrate ist in allen Fällen so niedrig gewählt, daß noch keine stimulierte Emission auftritt. Die durchgezogenen Kurven sind Meßergebnisse, die gestrichelt eingezeichneten Linien stellen theoretische Kurven dar. Die Abb.7a und 7f zeigen Originalspektren. Die Stufen sind durch die einzelnen Kanäle des OMA bedingt. Alle anderen Spektren sind geglättet.

Das Spektrum für 8 K zeigt neben mehreren Störstellenrekombinationen die Ex-LO und Ex-2LO Emission bei 3,310 eV und 3,237 eV. Die Gesamtintensität der Ex-2LO Bande ist bei dieser Temperatur größer als die der Ex-LO. Bei $T \gtrsim 55$ K (Abb.7b) verschwinden die Störstellenrekombinationslinien weitgehend. Der erste Phononensatellit ist jetzt intensiver als der zweite, der dritte andeutungsweise bei etwa 3,167 eV zu sehen. Bei weiterer Steigerung der Temperatur nimmt der erste Phononensatellit relativ zum zweiten wieder ab (Abb.7c,d) und läßt sich bei 150 K nicht mehr erkennen (Abb.7e). Dafür zeigen sich der dritte (3,16 eV) und der vierte Phononensatellit (3,09 eV). Für $T \gtrsim 250$ K schließlich geht das Emissionsspektrum in eine breite, weitgehend unstrukturierte Bande über (Abb.7f).

Während die Emission der Ex-nLO Bande im Rahmen der Meßgenauigkeit bei tieferen Temperaturen vollständig polarisiert ist ($\mathcal{E}_{\perp c}$), läßt sich bei 265 K auch eine schwache Emission mit $\mathcal{E}_{\parallel c}$ messen, deren Emissionsmaximum etwas kurzwelliger liegt als für $\mathcal{E}_{\perp c}$ (Abb.7f).

Die Linien verschieben sich insgesamt mit zunehmender Temperatur zu geringeren Quantenenergien. In Abb.8 wird die spek-

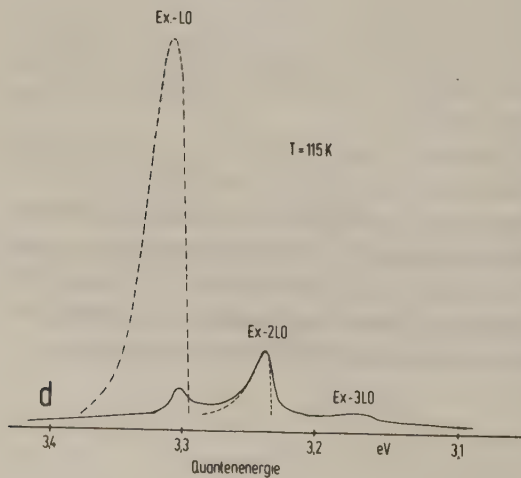
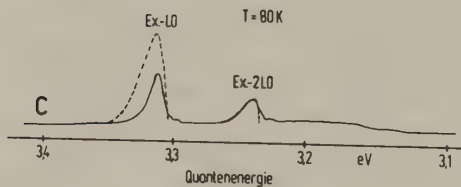
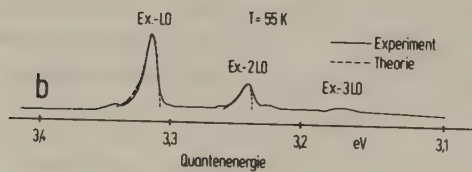
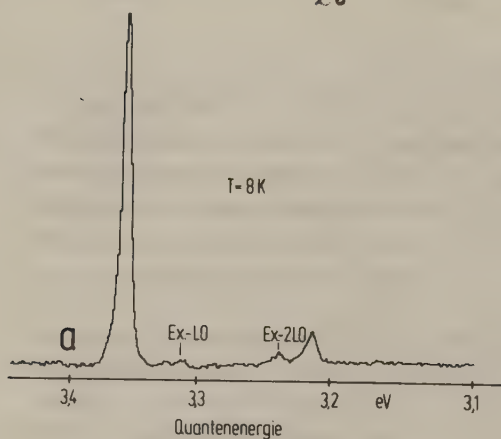


Abb. 7a-d:
Lumineszenzspektren
von ZnO bei Zwei-
quantenanregung
unterhalb der
Laserschwelle für
verschiedene Tempe-
raturen

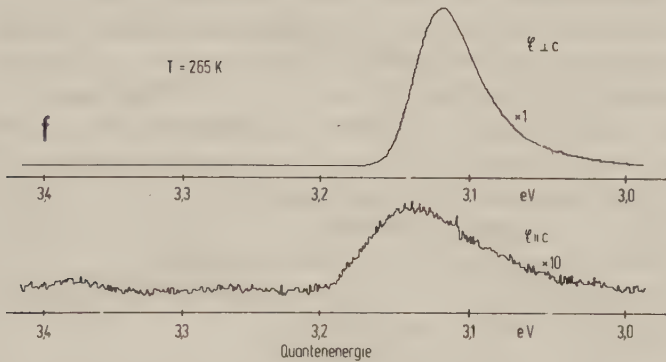
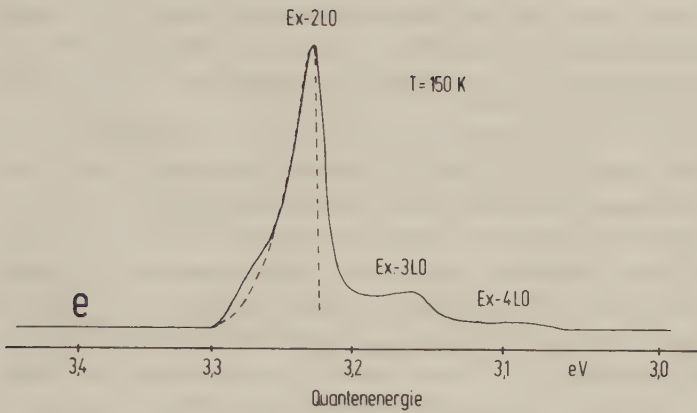


Abb. 7e-f: Lumineszenzspektren von ZnO bei Zweiquanten-anregung unterhalb der Laserschwelle für verschiedene Temperaturen

trale Lage der Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Man kann zwei Gruppen von Linien unterscheiden. Die einen verschwinden alle bei ca. 50 K und gehören zu Störstellenrekombinationen (IV 2.)). Die anderen Emissionslinien existieren fast über den ganzen Temperaturbereich. Sie haben bei niedrigen Temperaturen einen mittleren gegenseitigen Abstand von etwa 72,6 meV.

In Abb.8 sind auch die Quantenenergien eingetragen, bei denen die Kantenabsorption K den Wert $K = 200 \text{ cm}^{-1}$ hat [48] und theoretische Kurven für die Temperaturabhängigkeit der Ex-nLO Banden (siehe IV 1c).

Zwei Banden zeigen bei höherer Anregung stimulierte Emission, nämlich die Ex-LO für $0 < T \lesssim 115 \text{ K}$ und die Ex-2LO für $105 \lesssim T \lesssim 280 \text{ K}$. Die stimulierte Emission wird durch Linienverschmälerung und einen stark überlinearen Anstieg der Lumineszenzintensität mit wachsendem G nachgewiesen, bei Kristallen, die als Resonatoren ausgebildet sind, zusätzlich durch räumlich gerichtete Emission mit einem vollen Öffnungswinkel von 3 bis 10° . Bei Kristallen mit nichtresonanter Geometrie tritt Superstrahlung auf. Die maximal erreichbare Ausgangsleistung der zweiquantengepumpten ZnO Laser liegt etwa bei 10 KW.

Die Ex-nLO Bande spaltet bei Laseremission gelegentlich in zwei Komponenten auf mit einem Abstand von etwa 3,5 bis 4,5 meV. Abb.9 stellt ein derartiges Spektrum für $T = 8 \text{ K}$ dar.

Abb.10a-c bringt die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität L von G für verschiedene Phononensatelliten und verschiedene Temperaturen. Bei niedrigen Anregungsraten gilt stets $L \sim G$, bei höheren tritt stimulierte Emission auf (Steigung 3-5). Die Abnahme der Steigung der $L(G)$ Kurven im Bereich $3 \cdot 10^{27} \leq G \leq 10^{28} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ist vermutlich auf die Zerstörung der Kristalloberfläche zurückzuführen.

Das Auftreten von stimulierter Emission läßt sich bei Zweiquantenanregung bei allen untersuchten Kristallen beobachten. Selbst Plättchenkristalle mit einer Dicke von 0,2 mm zeigen bei Zweiquantenanregung stimulierte Emission der Ex-nLO Banden senkrecht zu den Plättchenoberflächen.

Abb.11 stellt das Verhältnis der Flächen der Ex-LO und der Ex-2LO Emission in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Man erkennt zunächst einen linearen Anstieg bis etwa 60 K und anschließend einen starken Abfall.

Abb.12 schließlich zeigt die Temperaturabhängigkeit der Anregungsrate an der Laserschwelle G_{Sch} . Einer Abnahme von G_{Sch}

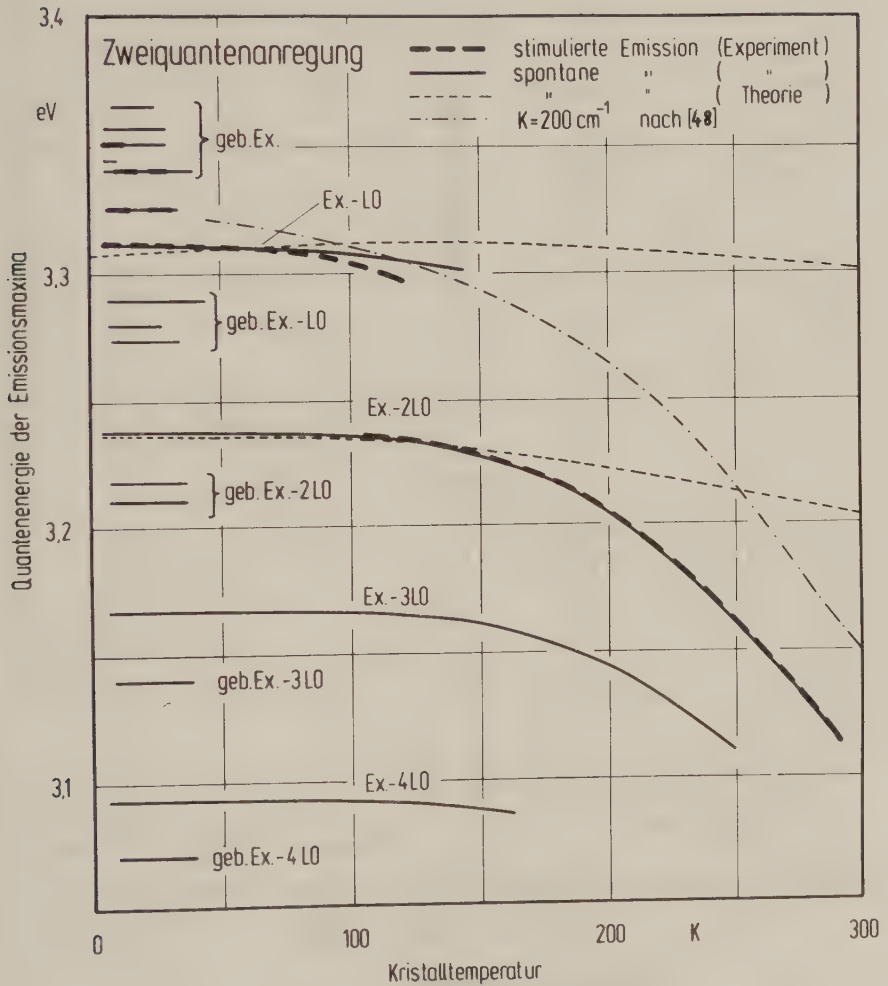


Abb.8: Die spektrale Lage der Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Temperatur bei Zweiquantenanregung

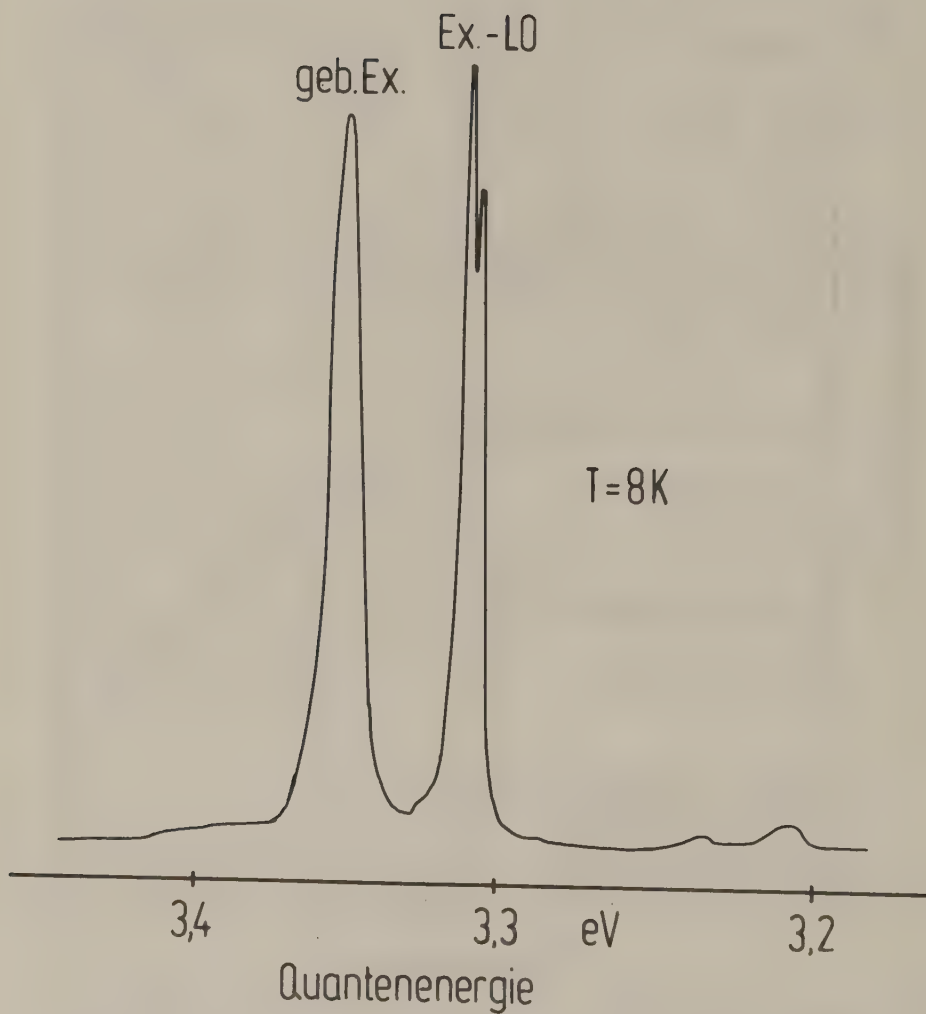


Abb.9: Ein Beispiel für die Aufspaltung der Ex-LO Bande bei stimulierter Emission (Zweiquantenanregung)

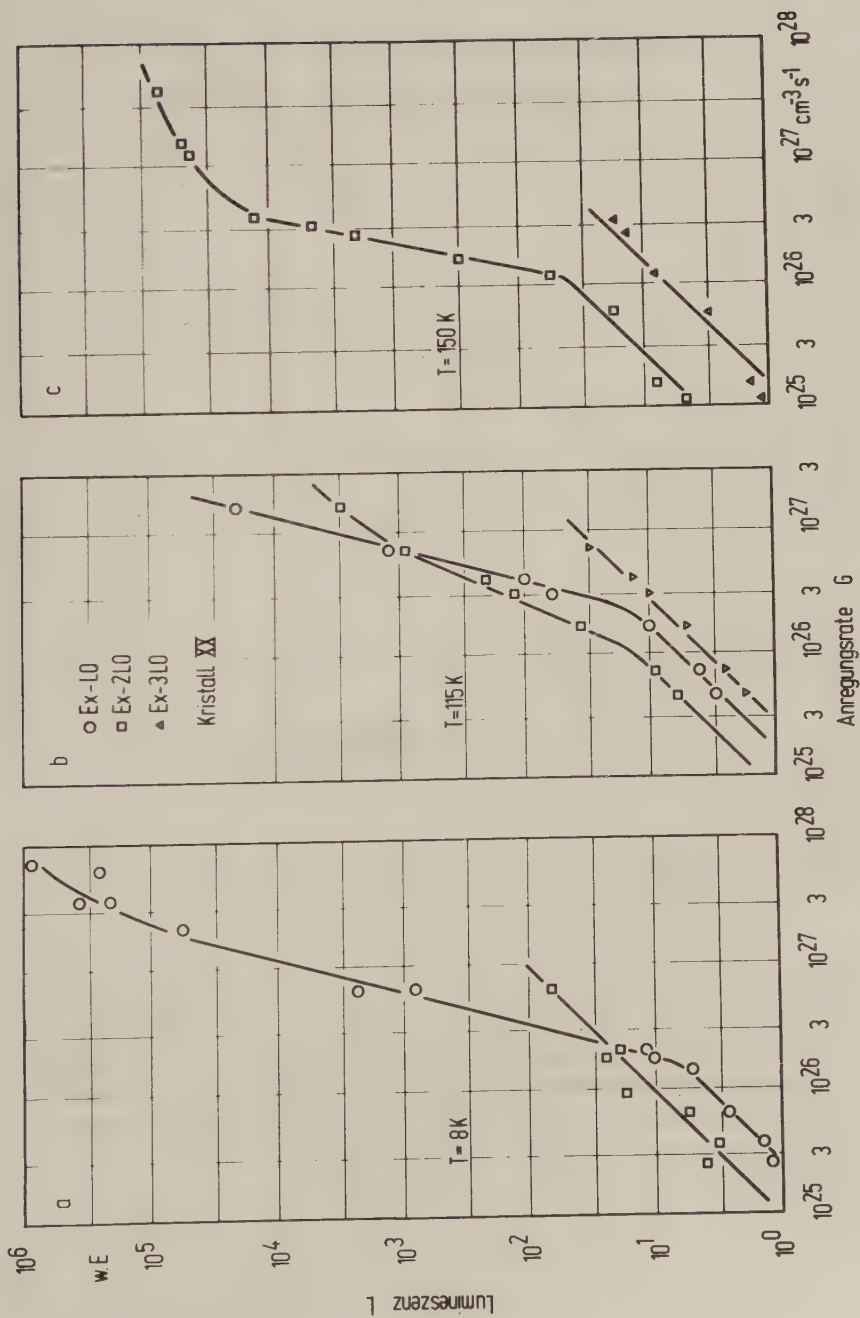


Abb. 10a-c: Die Abhängigkeit der Lumineszenz L der Ex-nLO ($n = 1, 2, 3$) Emissionsbanden von der Anregungsrate G bei Zweiquantenanregung für verschiedene Temperaturen

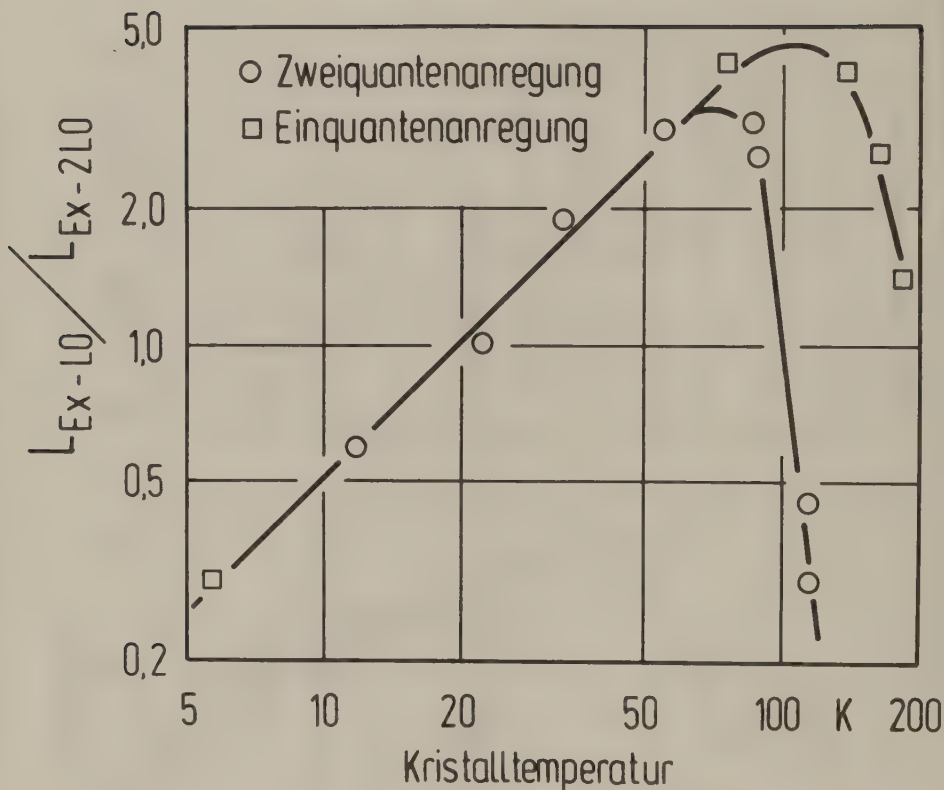


Abb.11: Das Verhältnis der Lumineszenz L der Ex-LO und der Ex-2LO Bande als Funktion der Temperatur bei Ein- und Zweiquantenanregung

mit zunehmender Temperatur folgt bei höheren Temperaturen ein steiler Anstieg. Die Bereiche, in denen der erste und zweite Phononensatellit lasern, sind angegeben. Die Kurve kann sich bei Verwendung unterschiedlicher Kristalle und auch für verschiedene Stellen eines einzigen Kristalls zu höheren oder tieferen Anregungsraten verschieben und zwar bis um einen Faktor drei.

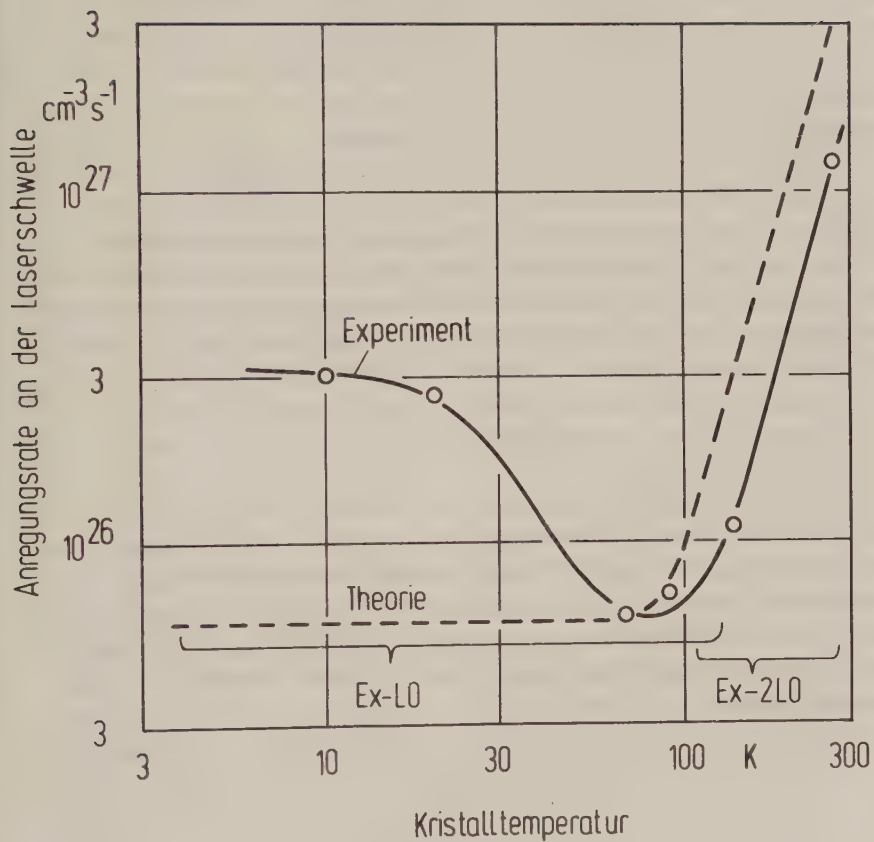


Abb.12: Die Abhängigkeit der Anregungsrate an der Laserschwelle von der Temperatur bei Zwei-quantenanregung

β) Bei Einquantenanregung

Bei Einquantenanregung spielt die Ex-nLO Emission keine so bedeutende Rolle. Stimulierte Emission tritt nur gelegentlich und bei wesentlich höheren Anregungsraten auf, wenn Kristalle mit guter Resonatorgeometrie verwendet werden. In den meisten Fällen wächst die Lumineszenz der Ex-nLO Banden linear mit der Anregung und zeigt manchmal einen etwas unterlinearen Verlauf, wenn andere Lumineszenzprozesse hinzukommen.

Bei Nachweis der Lumineszenz mit dem Multiplier läßt sich auch die Nullphononenemission beobachten. Die spektrale Lage der Maxima der Ex-nLO Banden ist zusammen mit theoretischen Kurven in Abb.33 eingezeichnet. Das Verhältnis der Lumineszenz L der ersten beiden Phononensatelliten zeigt qualitativ den gleichen Verlauf wie bei Zweiquantenanregung (Abb.11), doch tritt der Abfall meist erst bei höheren Temperaturen auf.

c) Diskussion der Meßergebnisse

α) Spontane Emission

Die strahlende Rekombination freier Exzitonen unter Emission von Phononen wurde an II-VI Verbindungen experimentell und theoretisch untersucht [47,49,50]; dabei zeigt sich, daß die Kopplung mit LO-Phononen am stärksten ist. Die theoretischen Untersuchungen liefern für die Form der Ex-nLO ($n = 1, 2$) Kurven folgendes Ergebnis [49]:

$$L(\hbar\omega) = G \cdot \alpha_n \cdot \underbrace{(\hbar\omega + n\hbar\omega_{LO} - E_{Ex}(T))^{5/2-n}}_{f_n(T)} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega + n\hbar\omega_{LO} - E_{Ex}(T)}{k_B T}\right) \quad (1)$$

Dabei beschreiben:

Ex-nLO

$L(\hbar\omega)$ die spektrale Intensitätsverteilung der Ex-nLO Emission für $n=1$ und 2

G die Anregungsrate

α_n das Matricelement und die Apparatur

$f_n(T)$ die Temperaturabhängigkeit wobei:

- $\hbar\omega$ Quantenenergie der emittierten Photonen
 $\hbar\omega_{LO}$ Quantenenergie der LO Phononen ist.
 Als Mittelwert über die in der Literatur angegebenen Werte findet man
 $\hbar\omega_{LO} = 71,5 \text{ meV} [51-55]$
 $E_{Ex}(T)$ Energie des freien Exzitons. Diese verschiebt sich von dem Wert für
 $T \rightarrow 0$ ($E_{Ex}^A(0) = 3,3763 \text{ eV} [26]$) gemäß der Abnahme des Bandabstandes nach $[39,40]$ zu kleineren Energien.

Die in Abb.7b-e eingezeichneten theoretischen Kurven sind nach (1) berechnet. Mit α_2 wird die Höhe des Maximums der Ex-2LO Bande angepaßt und aus der Kurve für $T = 55 \text{ K}$ auch das Verhältnis α_1/α_2 . Um Meßfehler bei der Bestimmung der Wellenlänge und Unsicherheiten in der Kenntnis von $\hbar\omega_{LO}$ auszugleichen, kann man die theoretischen Kurven um wenige meV so verschieben, daß die Maxima von berechneten und gemessenen Kurven zusammenfallen. Man sieht, daß die Ex-LO Kurve für 55 K und Ex-2LO Kurven für alle dargestellten Temperaturen gut wiedergegeben werden, insbesondere der hochenergetische Abfall.

Die niederenergetische Flanke ist im Experiment etwas flacher als in der Rechnung. Das ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Rechnung keine Polaritoneffekte berücksichtigt [49]. Die Tatsache, daß die Ex-LO Bande bei Zweiquantenanregung im Experiment für Temperaturen über ca. 70 K kleiner ist als theoretisch berechnet und über 120 K verschwindet, läßt sich durch die Absorption im Kristall erklären. Der niederenergetische Ausläufer der Eigenabsorptionskante (definiert als $K = 200 \text{ cm}^{-1}$, siehe Abb.8) verschiebt sich nämlich bei höheren Temperaturen stärker als E_g zu niedrigen Energien (Urbachsche Regel) und überdeckt ab etwa 120 K die Ex-LO Bande vollständig.

Das Verhältnis der Flächen L_{Ex-LO}/L_{Ex-2LO} läßt sich aus (1) berechnen, gemäß folgender Formel:

$$\frac{L_{Ex-LO}}{L_{Ex-2LO}} = \frac{\int L_{(\omega)}^{Ex-LO} d\omega}{\int L_{(\omega)}^{Ex-2LO} d\omega} \quad \text{setzt man zur Abkürzung}$$

$$(\hbar\omega + n\hbar\omega_{LO} - E_{Ex}(T)) = \chi_n$$

so folgt

$$\frac{L_{\text{Ex-LO}}}{L_{\text{Ex-2LO}}} = \frac{\alpha_1 \int_0^{\infty} x_1^{3/2} e^{-x_1/k_B T} dx_1}{\alpha_2 \int_0^{\infty} x_2^{1/2} e^{-x_2/k_B T} dx_2}$$

Mit Hilfe von Integraltafeln lassen sich die beiden Integrale auswerten und man erhält:

$$\frac{L_{\text{Ex-LO}}}{L_{\text{Ex-2LO}}} \sim T$$

d.h. man erwartet in doppelt logarithmischer Darstellung eine Gerade mit der Steigung 1. Das ist für Temperaturen $\lesssim 70$ K erfüllt. (Abb.11). Der anschließende Abfall ist ebenfalls durch die Absorption der Ex-LO Emission bedingt. Da bei Zweiquantenanregung im Mittel das Lumineszenzlicht einen wesentlich weiteren Weg durch den Kristall zurücklegt als bei Einquantenanregung, machen sich hier schon kleinere Absorptionskonstanten bemerkbar, das heißt der Abfall der Kurve tritt - in Übereinstimmung mit dem Experiment - schon bei tieferen Temperaturen auf.

(1) liefert auch die spektrale Lage der Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Temperatur. Die entsprechenden Kurven sind in die Abb.8 und 33 eingezeichnet. Für $T \lesssim 100$ K besteht gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Bei $T > 100$ K macht sich wieder der Einfluß der Absorption bemerkbar. Bei Zweiquantenanregung ist er so stark, daß die Ex-LO Bande bei $T \approx 120$ K verschwindet. Bei noch höheren Temperaturen wird dadurch auch das Maximum der Ex-2LO Bande zu kleineren Quantenenergien verschoben.

Für Temperaturen über 200 K sind die Phononensatelliten so breit, daß bei Zweiquantenanregung nur eine weitgehend unstrukturierte Emissionsbande zu beobachten ist, deren kurzweiliges Ende die Absorptionskante bestimmt.

Bei Einquantenanregung ist der Einfluß der Absorption auf Grund der geringeren Anregungstiefe kleiner als bei Zweiquantenanregung. Daher läßt sich die Ex-LO Bande bis zu höheren Temperaturen verfolgen und die Verschiebung des Maximums der Ex-2LO Emission gegen die berechneten Quantenenergien ist geringer (Abb.33).

Die Polarisierung der Ex-nLO Banden lässt sich in Übereinstimmung mit [56] erklären durch die Tatsache, daß bei tiefen Temperaturen nur die A und B Exzitonen bevölkert werden, deren Übergänge ^{ohne Spinflip} nur für $\perp$ c dipol-erlaubt sind, während bei höheren Temperaturen auch das C-Exziton besetzt ist, dessen Emission $\parallel$ c polarisiert ist und das etwa 40 meV hochenergetischer liegt als das A und B-Exziton. Eine in [40] angegebene Deutung der Phononensatelliten, die die Emission von TO und LO Phononen annimmt, kann durch die Messungen nicht bestätigt werden.

β) Stimulierte Emission

Im folgenden werden die im Zusammenhang mit der stimulierten Emission gefundenen Ergebnisse gedeutet. Die bei stimulierter Emission gelegentlich beobachtete Aufspaltung der Ex-nLO Banden von ca. 4 meV (Abb.9) lässt sich nicht als Modenstruktur erklären. Eine Deutung, die die Emission verschiedener LO Phononen annimmt, liefert auch keine befriedigende Übereinstimmung, da deren Energieunterschied nur ca. 1 meV beträgt [53,54]. In Einklang mit dem Experiment befindet sich folgende Erklärung: Bei der Anregung werden sowohl die A- als auch B-Exzitonen-niveaus bevölkert, die dann beide unter Phononenemission zerfallen. Der Abstand zwischen A und B Exzitonen ist bisher noch nicht genau bekannt und liegt zwischen 2...8 meV (siehe I). Die Tatsache, daß die Aufspaltung auch bei Kristalltemperaturen von ca. 10 K beobachtet wird, obwohl der Boltzmannfaktor $e^{-\frac{4E}{k_B T}}$ für diese Temperatur ein Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten von 0,02 liefert, widerspricht der obigen Interpretation nicht, da bei den zum Erreichen von stimulierter Emission nötigen Anregungsraten das Exzitonengas eine wesentlich höhere Temperatur als das Kristallgitter haben kann [57,58] (IV 5.)). Berücksichtigt man noch die Tatsache, daß die Oszillatorstärke des tieferliegenden B-Exzitons um einen Faktor 3 größer ist als die des A-Exzitons, [29], so kann man schon bei Exzitonengastemperaturen von 30 K ein Verhältnis der Emissionswahrscheinlichkeiten von etwa 0,8 erreichen. Trifft die obige Interpretation zu, so folgt aus der sehr gut bekannten Energie des transversalen A-Exzitons von 3,3762 eV [26] eine Energie für das transversale B-Exziton von 3,380 eV ($\lambda = 3668 \text{ \AA}$).

Tatsächlich wird bei der Anregung mit dem N_2 -Laser auch bei 4,2 K eine schwache Emissionslinie mit $h\nu = 3,380$ eV beobachtet. (Abb.33)

Die Deutung der Temperaturabhängigkeit der Anregungsrate an der Laserschwelle läßt sich anhand einer theoretischen Arbeit [59] durchführen. Die numerischen Ergebnisse in [59] gelten für CdS, doch lassen sie sich auf ZnO übertragen: Demnach soll man für $G_{Sch}^{(T)}$ eine Kurve erwarten, die für kleines T horizontal verläuft bis zu Temperaturen, bei denen die LO-Phononen thermisch so stark populiert sind, daß Reabsorption eintritt. Danach ergibt sich ein starker Anstieg der Laserschwelle, da für Laseremission jetzt nicht nur die Reflexionsverluste überwunden werden müssen, sondern auch die Verluste durch Reabsorption. Experimentell beobachtet man statt des horizontalen Verlaufs einen Abfall von G_{Sch} um einen Faktor 5 mit steigender Temperatur. Da dieser Abfall mit dem Verschwinden der gebundenen Exzitonen zusammenfällt (siehe IV 2), liegt folgende Deutung nahe: Bei tiefen Temperaturen wird der Bestand der durch die Anregung gebildeten, freien Exzitonen durch die Bildung von gebundenen Exzitonen beeinträchtigt, wobei keine Aussage möglich ist, ob die Lebensdauer der freien Exzitonen durch Anlagerung an Störstellen reduziert wird, oder ob nur ein kleiner Bruchteil der erzeugten El-Loch Paare freie Exzitonen bildet, während die meisten sich ohne das Zwischenstadium freies Exziton direkt an Störstellen anlagern. Da sich im Bereich unter ca. 70 K die Verluste im Resonator mit der Temperatur nicht ändern (es tritt noch keine Absorption auf), bleibt die Konzentration der freien Exzitonen, die für das Auftreten von Laseremission nötig ist, konstant. Da andererseits die Exzitonendichte N_{Ex} linear mit der Anregungsrate zusammenhängt (Abb.10a-c) folgt daraus, daß die Ausbeute für die Bildung freier Exzitonen bei ca. 10 K nur etwa $\frac{1}{5}$ der entsprechenden Ausbeute bei 70 K ist. Das heißt aber, daß bei tiefen Temperaturen die Rekombination überwiegend über Störstellen verläuft. Diese sind in der Rechnung [59] nicht berücksichtigt.

Will man Theorie und Experiment vergleichen, so muß man das bei einer Temperatur tun, wo es keine gebundenen Exzitonen mehr gibt und noch keine Absorption auftritt, also etwa bei 70 K.

Setzt man eine Verstärkung von 20 cm^{-1} und die entsprechenden Daten für ZnO in die Formeln in [59] ein, so folgt für die Exzitonenkonzentration an der Laserschwelle bei 70 K:

$$N_{\text{Ex}}^{\text{Sch}} = 2,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

Im Experiment findet man für G_{Sch} einen Wert von $6 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die experimentellen und theoretischen Kurven lassen sich an dieser Stelle anpassen, wenn man folgende Annahmen macht: Alle optisch erzeugten El-Loch Paare bilden mit einer Zeitkonstanten τ_R freie Exzitonen, deren Lebensdauer τ_{Ex} sein soll.

Ist $\tau_R \ll \tau_{\text{Ex}}$ so gilt:

$$\tau_{\text{Ex}} = \frac{N_{\text{Ex}}^{\text{Sch}}}{G_{\text{Sch}}} = 0,4 \text{ ns}$$

Das ist ein für II-VI Verbindungen üblicher Wert. Für Temperaturen über 80 K sagt die Theorie einen starken Anstieg von G_{Sch} voraus, der im Experiment auch beobachtet wird. Der Anstieg ist allerdings flacher als berechnet, da bei 110 K die stimulierte Emission von der Ex-LO auf die Ex-2LO Bande übergeht. Da diese Emission langwelliger liegt, macht sich der Einfluß der Absorption erst bei entsprechend höheren Temperaturen bemerkbar.

Aus den Kurven, die die Lumineszenz in Abhängigkeit von der Anregungsrate zeigen, läßt sich bei Superstrahlung die Verstärkung unter Vernachlässigung von Raumwinkeleffekten folgendermaßen abschätzen: (Abb.13) Sei $L_s \cdot dx$ die von einem Volumenelement dx in Richtung x des homogen angeregten Kristalls spontan emittierte Lumineszenz und α die Verstärkungskonstante des Mediums, so trägt diese Lumineszenz auf Grund der Verstärkung zur gesamten, gemessenen Lumineszenz L_g bei:

$$dL_g = L_s \alpha x e^{\alpha(l-x)}$$

Die Integration liefert:

$$L_g = \int_0^l L_s e^{\alpha(l-x)} dx = \frac{L_s}{\alpha} (e^{\alpha l} - 1)$$

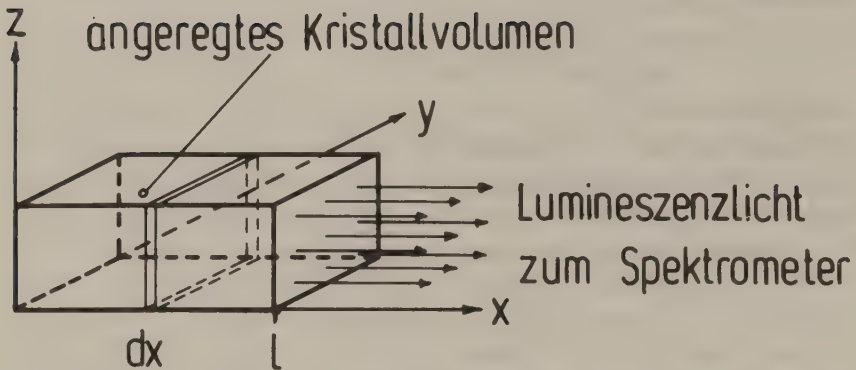


Abb.13: Skizze für die Berechnung der optischen Verstärkung bei Superstrahlung

Nimmt man an, daß die spontane Lumineszenz auch über der Laserschwelle linear mit G wächst^{*)}, erhält man den Wert von $L_s \cdot l$ wenn man den linearen Teil der $L(G)$ -Kurve extrapoliert. Es läßt sich nun das Verhältnis $V = \frac{L_s}{L_s}$ aus den experimentellen Kurven entnehmen (Abb.10a-c). Man erhält α durch graphische Lösung der Gleichung:

$$V = \frac{(e^{l\alpha} - 1)}{l\alpha}$$

Setzt man für l die Dicke des Kristalls ein ($l \approx 0,2$ cm), so ergeben sich für $G \approx 10^{28} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und 90 K Werte für α von etwa:

$$\alpha \approx 50 \dots 60 \text{ cm}^{-1}.$$

Bei höheren Temperaturen nehmen die Werte entsprechend der höheren Laserschwelle ab.

Nachdem nun die maximal erzielbare Verstärkung größenordnungs-mäßig bekannt ist, kann auch die Ursache für den ziemlich abrupten Übergang der stimulierten Emission von der Ex-LO auf die Ex-2LO Bande bei 115 K dargestellt werden:

^{*)} (Das ist sicher nicht exakt erfüllt, doch im Rahmen dieser Näherung vertretbar.)

Die Ex-LO Bande zeigt bei zunehmender Anregung und tiefer Temperatur als erste stimulierte Emission [60]. Erhöht man nun die Temperatur, so nimmt die Absorptionskonstante im Bereich dieser Emission immer mehr zu. Das führt zunächst dazu, daß sich die stimulierte Emission etwas zu niedrigeren Quantenenergien verschiebt (Abb.8) und gänzlich aufhört, wenn die Absorptionskonstante betragsmäßig größer wird als die maximalen Werte von α , d.h. $K > \alpha_{\max} \gtrsim 50 \text{ cm}^{-1}$. Die Laseremission geht dann auf die Ex-2LO Bande über, wie in [59] vorhergesagt, da diese in einem Gebiet geringerer Absorption liegt. Bei Temperaturen über 200 K wird auch diese Emission durch die Absorptionskante beeinflusst. Die Phononensatelliten sind aber da schon so breit, daß eine kontinuierliche Verschiebung der Laseremission durch die Absorptionskante möglich ist. (Abb.8)

Der Grund dafür, daß bei den höchsten bei Zweiquantenanregung erreichten Anregungsraten ($G \approx 10^{28} \text{ cm}^{-3}$) nicht auch andere für hohe Anregung charakteristische Emissionen auftreten (siehe IV 3-6.)), ist in der stimulierten Emission der Phononensatelliten zu sehen. Als Folge davon wächst nämlich die stationäre Exzitonenkonzentration nur noch schwach mit G an. Ein derartiger Einfluß der stimulierten Emission wurde an CdS bei 300 K auch durch gleichzeitige Untersuchung von Lumineszenz und Photoleitung gefunden [61].

Wollte man die stimulierte Emission unterdrücken, so müßte man sehr dünne Kristalle mit Abmessungen d verwenden, für die gilt $\alpha_{\max} \cdot d < 1$, d.h. $d \lesssim 100 \text{ } \mu\text{m}$. Diese standen hier nicht zur Verfügung.^{*)}

Die andere Möglichkeit zur Unterdrückung der stimulierten Emission besteht darin, daß man die Kristalle mit UV-Licht (oder El-Strahlen) nur in einer dünnen Schicht anregt.

^{*)} An sehr dünnen CdS-Plättchen wird dementsprechend die Beobachtung von Ex-Ex WW und ähnlichen Prozessen bei Zweiquantenanregung berichtet [62]. Diese Messungen sind auch noch durch den Umstand begünstigt, daß der Exzitonenradius in CdS etwa doppelt so groß ist wie in ZnO, sodaß WW-Prozesse zwischen Exzitonen schon bei etwa 8-fach kleineren Exzitonenkonzentrationen zu erwarten sind, als in ZnO.

Man hat dann nach [15] bei allen Temperaturen auf Grund der Beugung sehr hohe Verluste. Damit ist die in dieser Arbeit gemachte Beobachtung zu erklären, daß bei UV-Anregung nur gelegentlich stimulierte Emission der Ex-LO Bande beobachtet wird und auch dann nur bei wesentlich höheren G-Werten.

Mißt man nur bei $T \approx 80 \text{ K}$ [9,10,20], so ist eine Zuordnung der stimulierten Emission allein auf Grund der spektralen Lage nicht möglich, da sich in diesem Temperaturbereich mehrere Emissionsprozesse energetisch überlagern (Abb.33), insbesondere scheint nach den obigen Ausführungen die Zuordnung der stimulierten Emission zur Ex-LO Bande bei Einquanten- oder Elektronenstrahlanregung fraglich.

2.) Rekombinationsprozesse der gebundenen Exzitonen

a) Überblick über das Spektrum der geb. Ex an ZnO

Wie aus den Messungen $G_{\text{Sch}}(T)$ (VI 1.) und aus den Spektren bei niedriger Anregung hervorgeht, sind bei tiefen Temperaturen die geb Ex der überwiegende strahlende Rekombinationsprozeß. Das Spektrum der geb Ex in ZnO zeigt zahlreiche Linien und wurde schon mehrfach untersucht [26,39,40,63-65]. Bis jetzt ließen sich jedoch nur zwei Linien identifizieren: Die Linien bei $3696,58 \text{ \AA}$ ($3,354 \text{ eV}$) und $3692,66 \text{ \AA}$ ($3,3574 \text{ eV}$) entstehen durch die strahlende Rekombination eines an einen neutralen Li- bzw. Na-Akzeptor gebundenen Exzitons. Das Li bzw. Na befindet sich dabei auf Gitterplatz [26,65]. Die geb Ex bei höheren Energien (d.h. mit niedrigeren Bindungsenergien) können wahrscheinlich auf Exzitonen zurückgeführt werden, die an neutralen und ionisierten Donatoren gebunden sind [26,63-65]. An manchen Kristallen läßt sich auch eine Emission bei etwa $3,322 \text{ eV}$ beobachten, die von [64] auf Grund von Messungen der Zeeman Aufspaltung der Rekombination eines Exzitons zugeschrieben wird, das an einen neutralen Donator gebunden ist und bei seiner Rekombination das Donatorelektron in einen angeregten Zustand bringt. Dieser Emissionsprozeß wird als Mehrelektronenübergang an einer Störstelle oder als geb Ex - geb El WW bezeichnet.

b) Experimentelle Ergebnisse

Es folgen die experimentellen Ergebnisse, die sich aus der Beobachtung der oben aufgeführten Emissionsprozesse bei hoher Anregung ergeben.

Abb.14 zeigt ein typisches Spektrum der geb Ex, wie es bei den Messungen mit dem 0,75 m Spex in Straßburg zu beobachten ist.

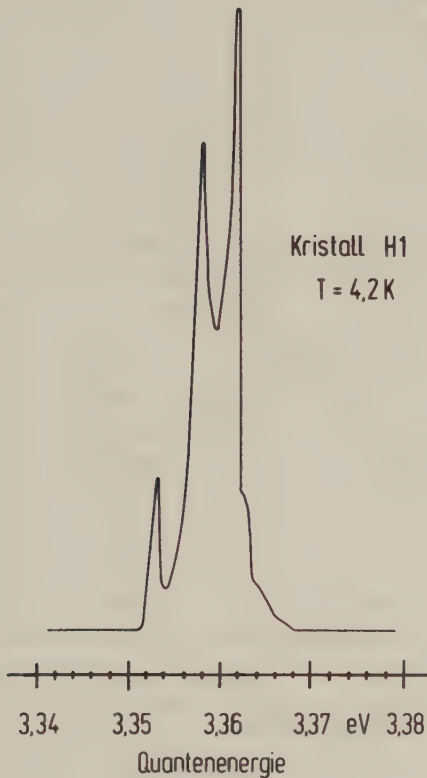


Abb.14: Ein Lumineszenzspektrum der geb Ex bei schwacher Einquantenanregung (N_2 -Laser)

Die üblicherweise verwendete Apparatur hat ein zu geringes Auflösungsvermögen, um die geb Ex gut zu trennen. Man erhält im allgemeinen nur einen oder zwei Emissionsspeaks. Die Tatsache, daß in Abb.8 u. 33 doch mehrere geb Ex-Linien und deren Phononensatelliten (geb Ex-nLO($n = 1,2,\dots$)) eingetragen werden können, rührt daher, daß diese Abbildungen die Lage der Emissionsmaxima vieler verschiedener Kristalle wiedergeben.

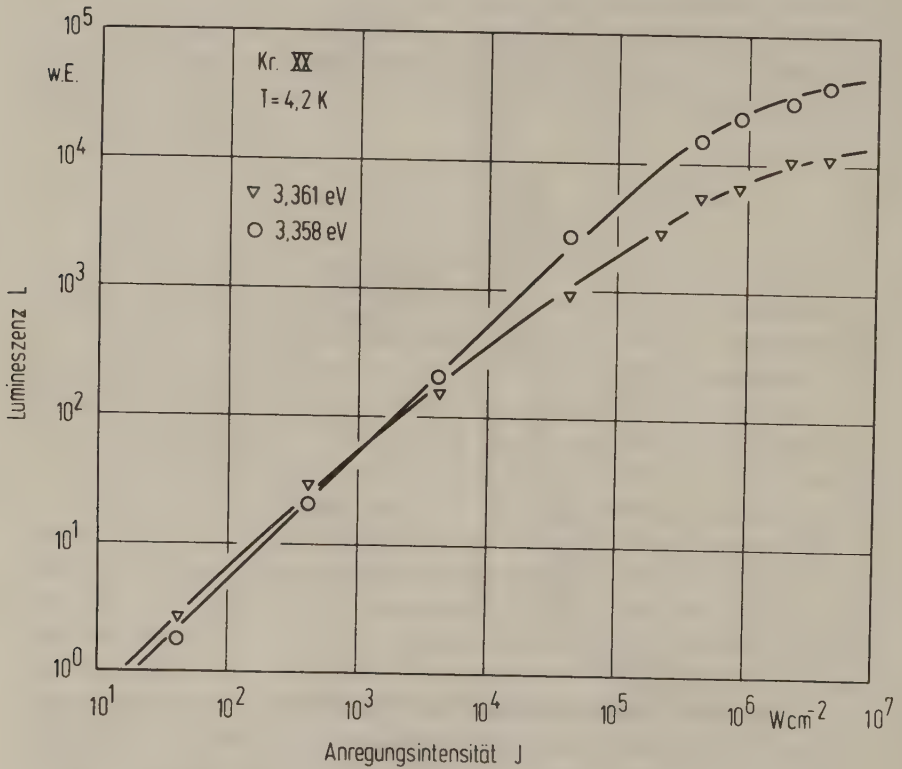


Abb.15: Die Abhängigkeit der Lumineszenz L von zwei geb Ex von der Anregungsintensität J bei Einquantenanregung (N_2 -Laser)

Wie man aus Abb.8 u.33 ebenfalls sieht, verschwinden die geb Ex-nLO Linien ($n = 0,1,2,\dots$) zwischen 50 und 70 K. Die Lumineszenz der geb Ex variiert bei Ein- und Zweiquantenanregung im allgemeinen linear mit der Anregungsrate G und zeigt bei hohen Anregungsraten eine Sättigung (Abb.15,16). Die Anregungsrate G , bei der die Sättigung auftritt, ist von Kristall zu Kristall verschieden und scheint auch von der Dauer des Anregungsimpulses abzuhängen. So liegen bei Einquantenanregung die Werte für J , bei denen Sättigung auftritt, bei Bestrahlung mit der Rubinlaseroberwelle ($\tau_L \approx 30$ ns) bei etwa $75 \text{ KW/cm}^2 \lesssim J \lesssim 0,3 \text{ MW/cm}^2$, während bei Anregung mit den N_2 -Laser Pulsen ($\tau_L \approx 2,7$ ns) die Sättigung zwischen $0,3$ und 1 MW/cm^2 beginnt. Gelegentlich ist die Emission der geb Ex auch stimuliert, wie die Abb.17 für einen Li-dotierten Kristall bei Zweiquantenanregung zeigt.

Die geb Ex können auch unter Emission von LO-Phononen rekombinieren [53]. Die Lumineszenz der geb Ex-nLO Linien variiert linear mit der Anregungsrate G (Abb.16).

Die in IV 2a) erwähnte Emission bei $3,322$ eV ist nur bei tiefer Temperatur beobachtbar und hat bei den meisten Kristallen eine geringe Intensität. Sie wächst im allgemeinen linear mit G und geht bei den höchsten Anregungsraten in Sättigung. Bei manchen Kristallen zeigt diese Emission jedoch ein anderes Verhalten:

In Abb.18 werden Spektren für Einquantenanregung gezeigt, aus denen man sieht, daß für hohes J diese Linie der dominierende Emissionsprozeß werden kann. Zu beachten ist, daß bei diesen Spektren bei den geb Ex die Linie bei $3,361$ eV besonders stark ist, die in [63,64] der Rekombination eines Exzitons zugeschrieben wird, das an einen neutralen Donator gebunden ist. Untersucht man die Abhängigkeit der Lumineszenz L dieser Emission von G , so kann man lineare, quadratische und noch stärkere Abhängigkeit finden. In Abb.19 ist die $L(J)$ Kurve dargestellt für einen Fall, wo diese drei Möglichkeiten mit zunehmendem J durchlaufen werden. Die durchgezogene Meßkurve läßt sich als Summe der drei gestrichelt eingezeichneten Geraden mit Steigungen von

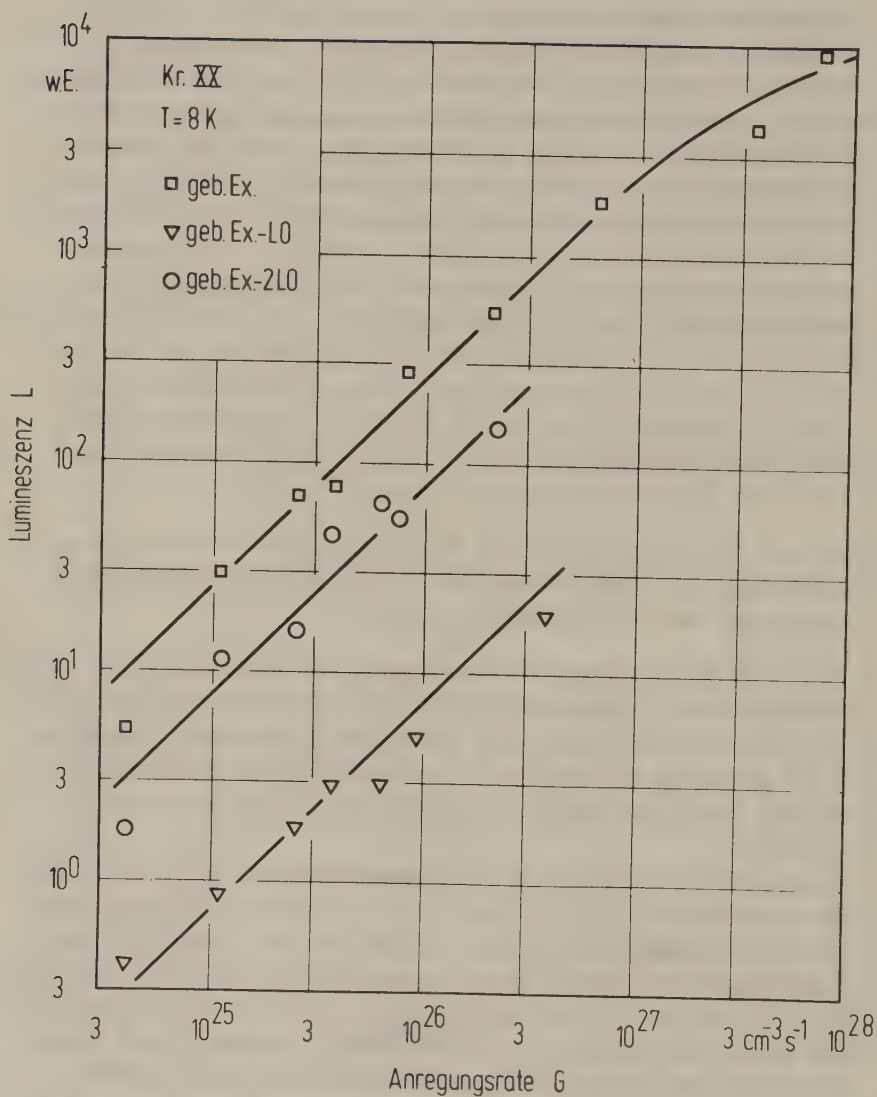


Abb.16: Die Abhängigkeit der Lumineszenz L der geb Ex und deren ersten beiden Phononensatelliten von der Anregungsrate G bei Zweiquantenanregung

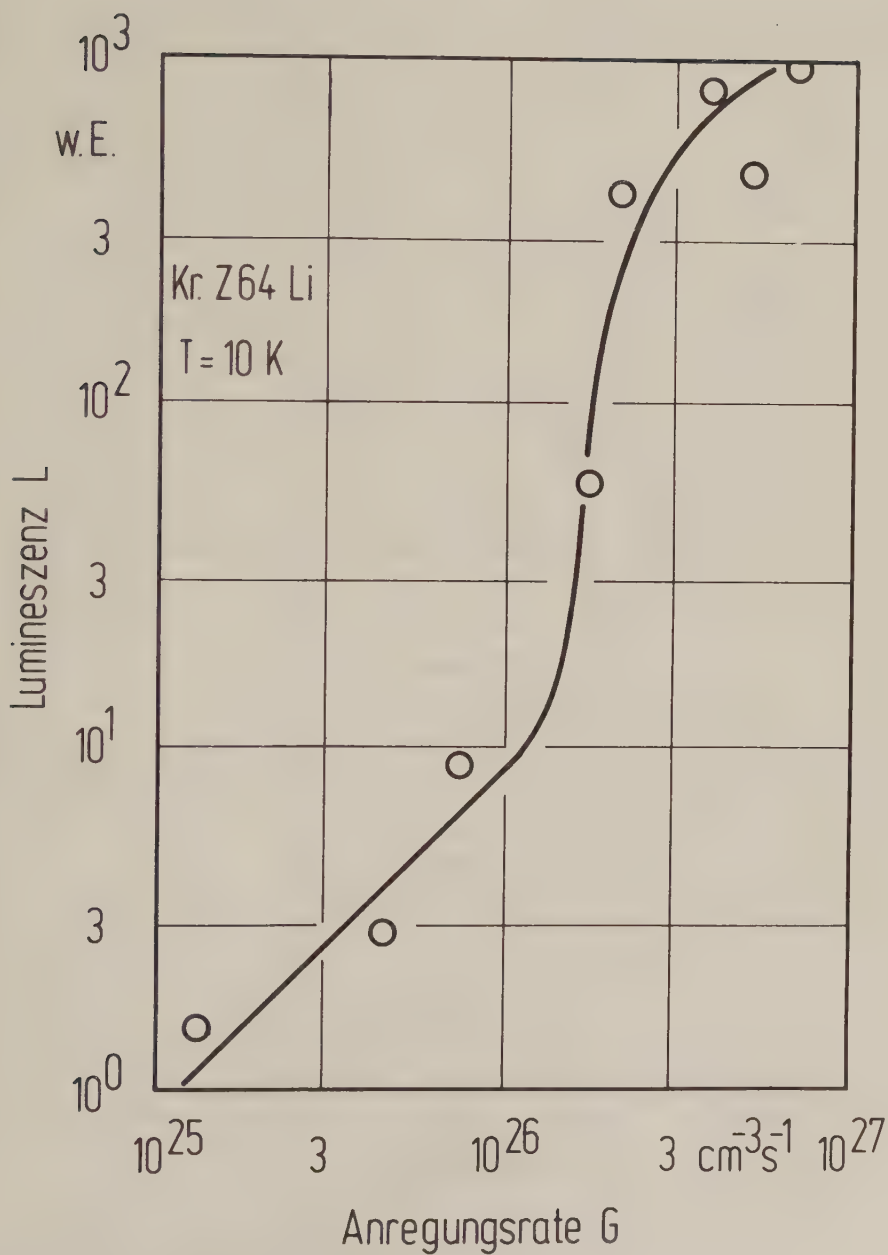


Abb.17: Die Abhängigkeit der Lumineszenz L eines geb Ex von der Anregungsrate G bei Zweiquantenanregung

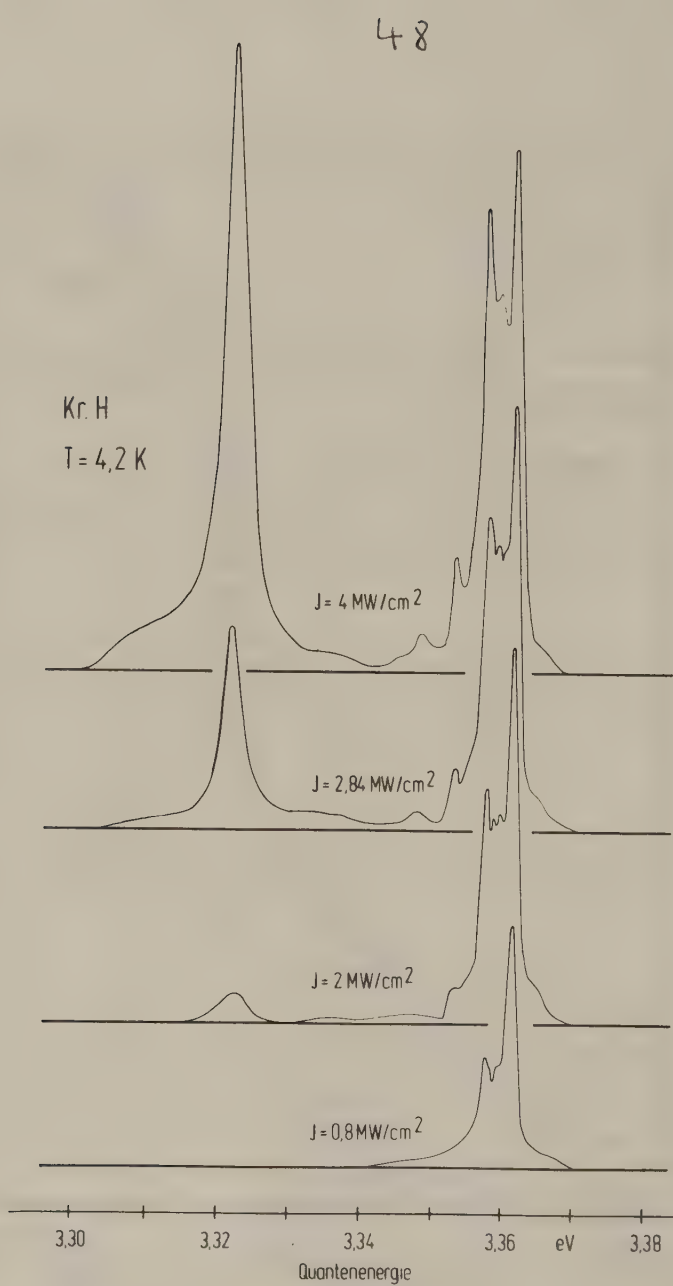


Abb.18: Spektren eines Kristalls bei Einquantenanregung (N_2 -Laser), der die Emission des Mehrelektronenübergangs an einer Störstelle besonders stark zeigt

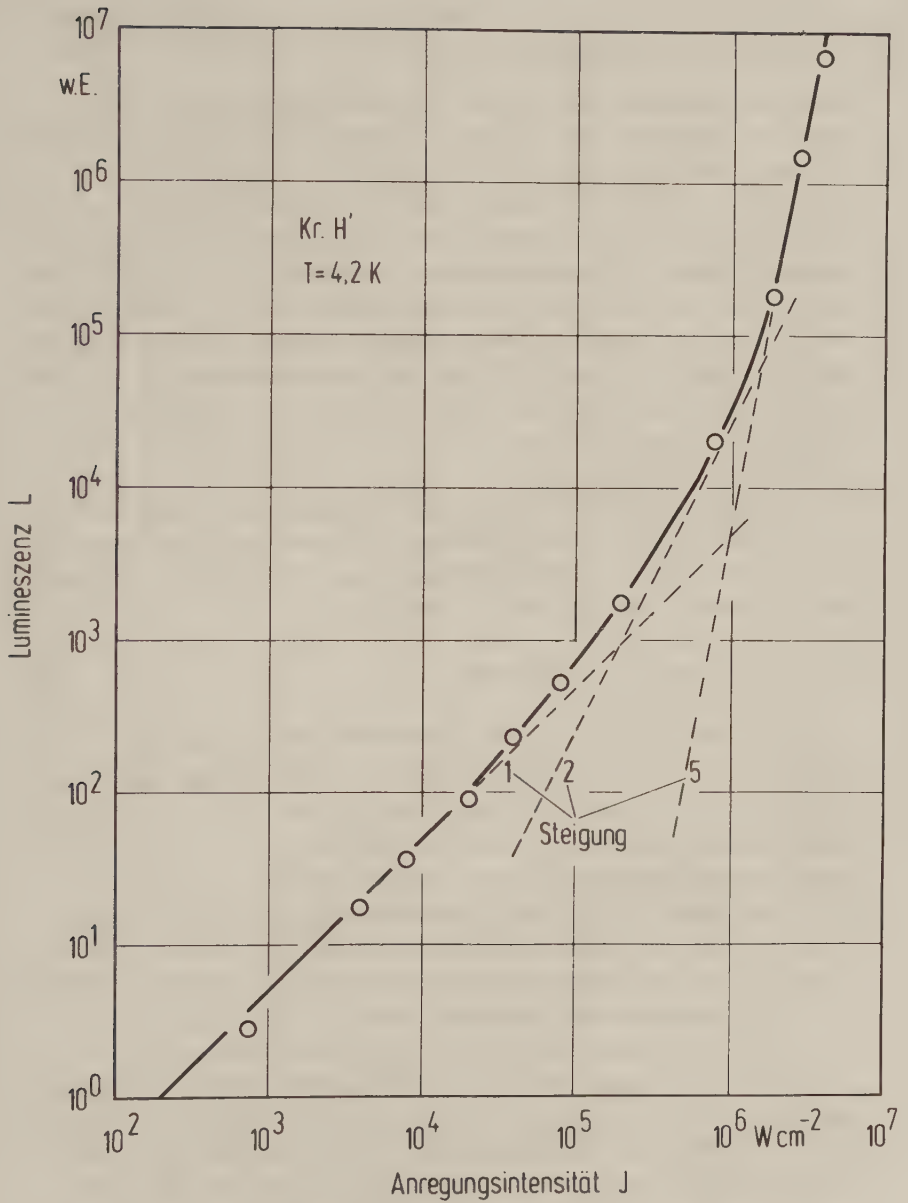


Abb.19: Die Abhängigkeit der Lumineszenz L des Mehr-elektronenübergangs von der Anregungsintensität J bei Einquantenanregung (N_2 -Laser)

1,2 und 5 darstellen. Die Steigung von 5 ist auf stimulierte Emission zurückzuführen.

Auch bei Zweiquantenanregung beobachtet man die Linie bei 3,322 eV (Abb.7a). Sie ist hier ebenfalls im allgemeinen sehr schwach. Bei einem Kristall, der stark mit Gallium ($n_{\text{Ga}} \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) dotiert ist [37,66], tritt diese Linie jedoch stark in Erscheinung. Sie wächst zunächst linear mit G und zeigt dann stimulierte Emission (Steigung ≈ 3) Abb.20. Die Linien der geb Ex lassen sich bei derartigen, stark dotierten Kristallen auf Grund der zu kleineren Quantenenergien verschobenen Absorptionskante [26] bei Zweiquantenanregung nur schwer beobachten. Die geb Ex-LO Linie wächst jedoch ungefähr linear mit G. Die Ex-LO Bande zeigt auch hier für $G \gtrsim 10^{26} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ stimulierte Emission.

Bei einigen Kristallen treten mit zunehmender Anregung plötzlich viele Linien im Energiebereich zwischen den geb Ex und ihren ersten Phononensatelliten auf (sog. "Gebirge"). Die Abb.21 und 22 zeigen zwei derartige Beispiele.

c) Diskussion der Ergebnisse

α) Die geb Ex und ihre Phononensatelliten

Die Tatsache, daß die Lumineszenz L der geb Ex und ihrer Phononensatelliten linear mit der Anregungsrate zunimmt und bei hohen Werten allmählich in Sättigung geht (Abb.15,16) entspricht den Erwartungen, ebenso das Auftreten stimulierter Emission (Abb.17). Daß die Anregungsrate, bei der Sättigung beginnt, von der Dauer des Anregungspulses τ_L abhängt, läßt sich vielleicht folgendermaßen erklären. Die Zerfallszeiten $\tau_{\text{geb Ex}}$ für gebundene Exzitonen sind $\lesssim 2 \text{ ns}$ (III 3.)). Ist $\tau_L \gg \tau_{\text{geb Ex}}$ so erreicht man während der Anregung einen stationären Zustand. Das ist bei Verwendung der Rubinlaseroberwelle der Fall. Ist $\tau_L \lesssim \tau_{\text{geb Ex}}$ so wird der stationäre Zustand während des Anregungspulses nicht erreicht. Die Zahl der mit geb Ex besetzten Störstellen ist dann kleiner als im stationären Fall, die Zahl der freien Störstellen somit größer, und die Sättigung tritt erst bei höherem J auf. Quan-

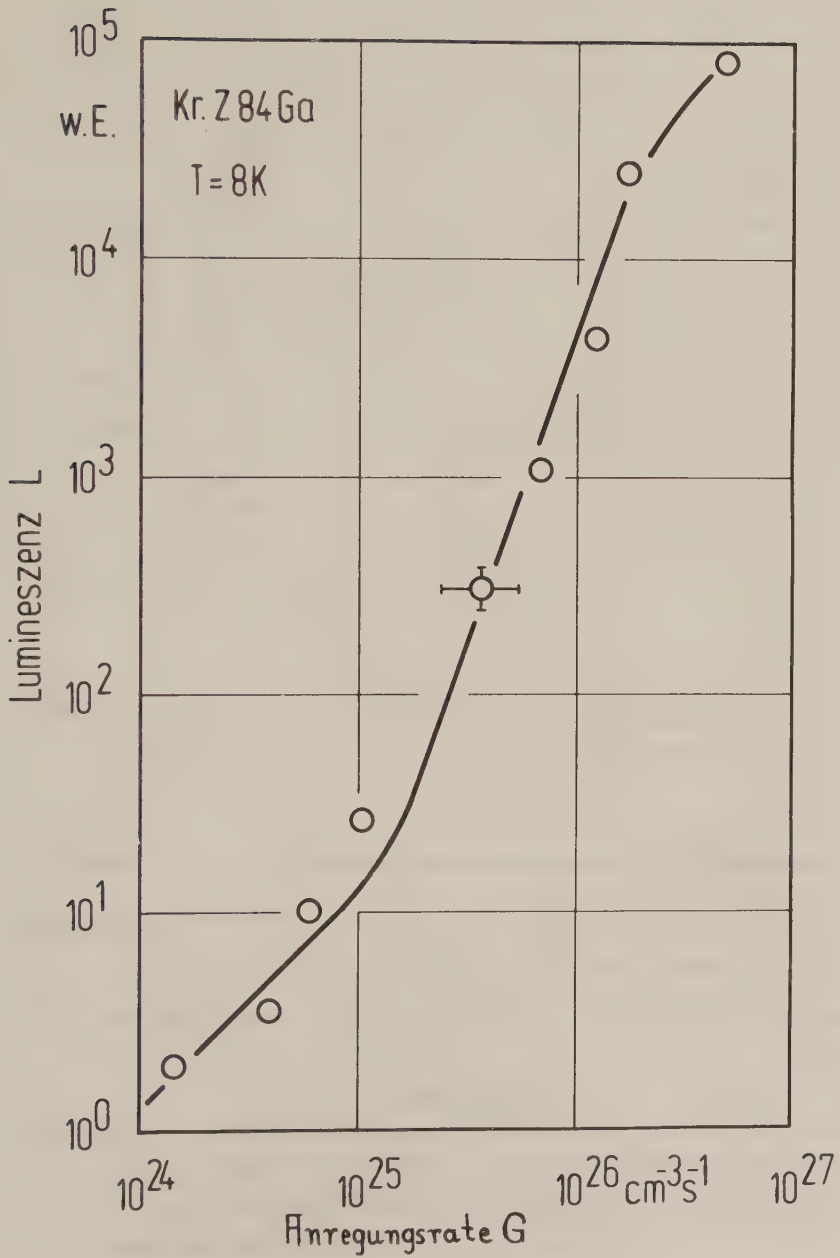


Abb.20: Die Lumineszenz L des Mehrelektronenübergangs als Funktion der Anregungsrate G bei Zweiquantenanregung

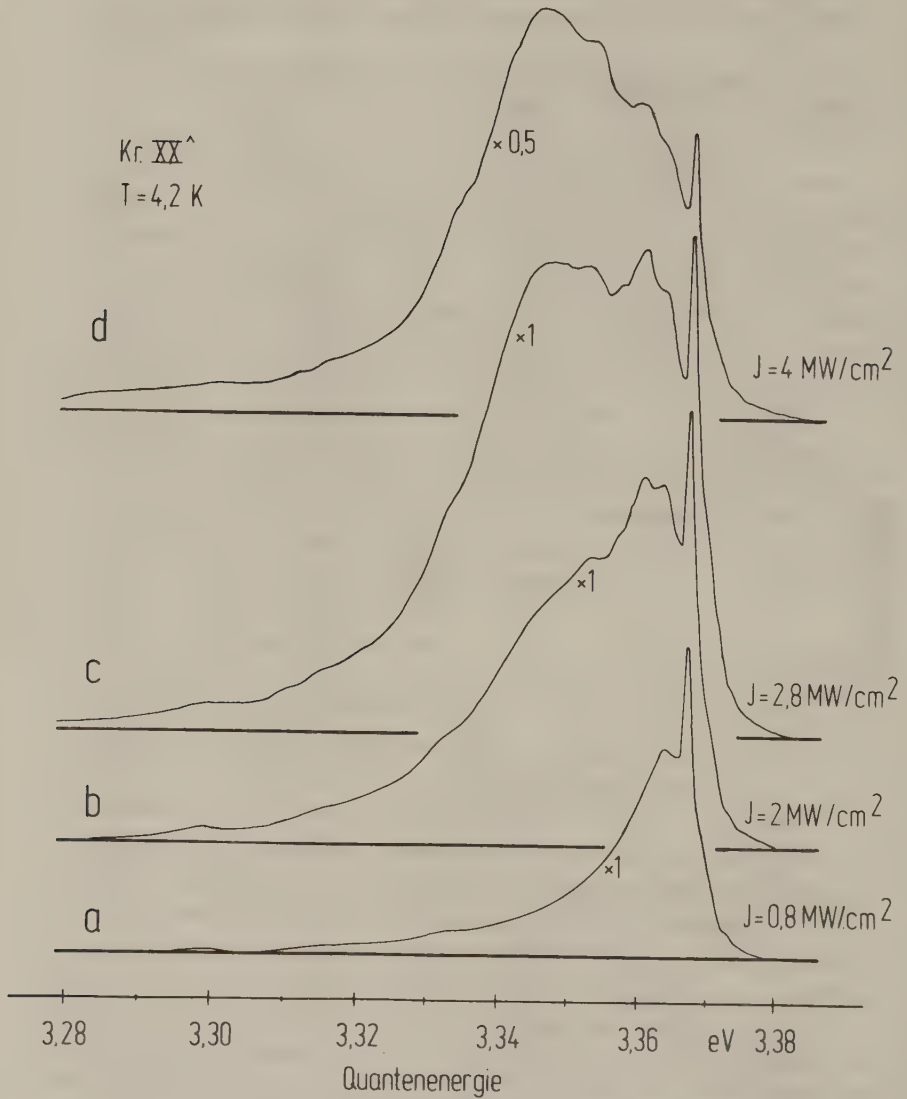


Abb. 21a-d: Die Lumineszenzspektren eines Kristalls mit einem komplizierten Emissionsspektrum für verschiedene Anregungsintensitäten J bei Einquantenanregung (N_2 -Laser)

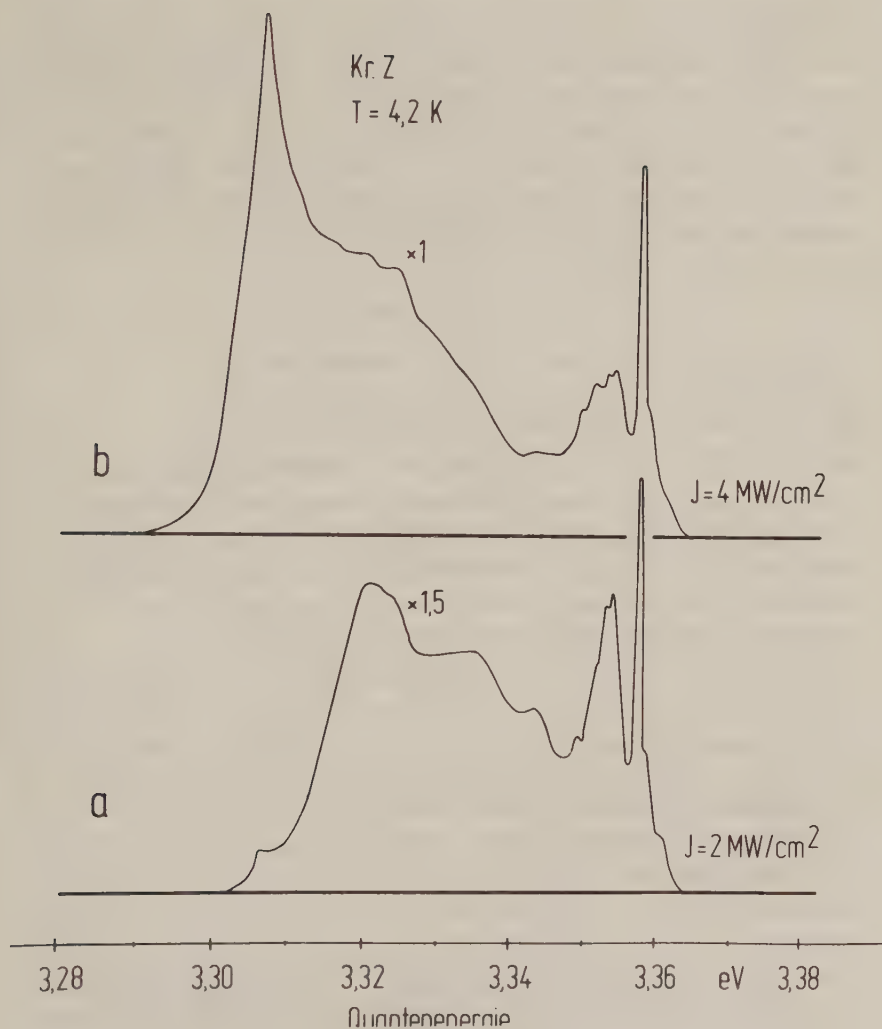


Abb. 22a, b: Die Lumineszenzspektren eines Kristalls mit einem komplizierten Emissionsspektrum für verschiedene Anregungsintensitäten J bei Einquantenanregung (N_2 -Laser)

titative Aussagen lassen sich aus dieser Vorstellung nicht entnehmen.^{*)}

Die geb Ex verschwinden bei etwa 50-70 K. Da auch ihre Phononensatelliten verschwinden (Abb.8,31), die im Bereich geringer Absorption liegen ($K \lesssim 1 \text{ cm}^{-1}$ [48]), kann man folgern, daß die geb Ex tatsächlich aufhören zu existieren. Diese Vorstellung wird auch durch den Abfall von G_{Sch} für die Ex-LO Bande unterstützt (siehe IV 1.)). Für die Bindungsenergie E_B der geb Ex an ihre Störstellen gilt:

$$10 \text{ meV} \lesssim E_B \lesssim 20 \text{ meV}$$

Bei 70 K ist $k_B T \approx 7 \text{ meV}$. Es gilt also $k_B T \lesssim E_B$.

β) Die Mehrelektronenübergänge an Störstellen

Wie in IV 2a) schon kurz dargestellt, kann die Rekombination eines an einen neutralen Donator gebundenen Exzitons unter Anregung des Donatorelektrons erfolgen in Zustände mit der Bahnquantenzahl $n = 2, 3, \dots$. Die Bindungsenergie E_D , mit der ein Elektron an einen Donator gebunden ist, berechnet sich im Wasserstoffmodell mit effektiver Massennäherung zu

$$E_D = R_Y \frac{m^*/m_e}{\epsilon^2} \quad \text{wobei}$$

R_Y = Rydbergkonstante = 13,6 eV

m^* = effektive Masse des Elektrons in ZnO = 0,27 m_0 [67-71]

ϵ = Dielektrizitätskonstante in ZnO = 8,5 [72-74]

Einsetzen liefert: $E_D = 51 \text{ meV}$

^{*)} Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß reaktionskinetische Überlegungen im allgemeinen kein sehr starkes Argument für die Identifizierung eines Emissionsprozesses sind. So liefern zum Beispiel durchaus verschiedene reaktionskinetische Modelle für die Rekombination des Biexzitons die gleichen Potenzgesetze [97-99]. Andererseits rekombinieren in ZnO weit über 90% der angeregten El-Loch-Paare strahlungslos. Über diese Prozesse ist jedoch noch sehr wenig bekannt [100]. Wenn im folgenden trotzdem mehrfach reaktionskinetische Modelle gebracht werden, so geschieht das um zu zeigen, daß es möglich ist die gemessenen Kurven zu erklären, es wird aber nicht beansprucht, daß es sich dabei um das einzige denkbare reaktionskinetische Modell handelt.

Ein ähnlicher Wert wird auch bei Leitfähigkeitsmessungen gefunden [72,75]. Wenn man als Energienullpunkt die Valenzbandoberkante wählt, sieht die Energiebilanz für den Rekombinationsprozeß folgendermaßen aus:

$$\underbrace{E_g - E_{\text{Ex}} - E_B}_{\text{geb Ex}} + \underbrace{E_g - E_D}_{\text{Elektron am Donator im Grundzustand}} = h\nu + \underbrace{E_g - \frac{1}{n^2} E_D}_{\text{Elektron am Donator im angeregten Zustand}}$$

Dabei ist:

- E_g = Bandabstand
- E_{Ex} = Bindungsenergie des Exzitons
- E_B = Bindungsenergie des Exzitons an den Donator
- $h\nu$ = Energie des Lichtquants
- n = 2,3,4... Bahnquantenzahl des angeregten Donatorelektrons.

Es folgt

$$h\nu = E_g - E_{\text{Ex}} - E_B - E_D \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$$

Setzt man für das an einen neutralen Donator gebundene Exziton (I_6 nach [63]) den experimentellen Wert von 3,361 eV ein, für E_D den oben berechneten Wert von 51 meV und für $n = 2$, so folgt $h\nu = 3,323$ eV in Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb.18). Die gute Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten Quantenenergie und der mit dieser einfachen Theorie ermittelten ist sehr überraschend. Offensichtlich kompensieren sich gerade die Korrekturterme, die beispielsweise an m^* und ϵ anzubringen wären. Die niederenergetische Schulter dieser Emission (Abb.18) bei etwa 3,31 eV könnte durch die Anregung des Donatorelektrons in Zustände $n = 3,4...$ verursacht sein.

Die gemessene $L(J)$ Kurve (Abb.19) läßt sich durch ein einfaches, reaktionskinetisches Modell erklären. Dazu nimmt man an, daß die Lumineszenz L des Mehrelektronenübergangs proportional zu der Konzentration der an einen neutralen Donator geb Ex ist:

$n_{\text{geb Ex}}$

$$L \sim n_{\text{geb Ex}}$$

$n_{\text{geb Ex}}$ ist - solange keine Sättigung auftritt - proportional zur Zahl der neutralen Donatoren n_D und proportional zur Zahl der erzeugten El-Loch Paare, d.h. es gilt

$$L \sim n_D \cdot G \sim n_D \cdot J \quad (1)$$

Die Konzentration n_D setzt sich zusammen aus einer Zahl n_D^0 von neutralen Donatoren, die bei der entsprechenden Temperatur im Kristall vorhanden sind. Diese kann dadurch vergrößert werden, daß ein ionisierter Donator (Konzentration n_{1D}) ein El (Konzentration n_{E1}) von einem optisch erzeugten El-Loch-Paar einfängt und in einen neutralen Donator übergeht. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß sei α . Dann gilt:

$$n_D = n_D^0 + \alpha n_{1D} \cdot n_{E1} \quad (2)$$

Für den Zusammenhang zwischen n_{E1} und G soll gelten:

$$n_{E1} \sim G^\beta \sim \begin{cases} J^\beta & \text{bei Einquantenanregung} \\ J^{2\beta} & \text{bei Zweiquantenanregung.} \end{cases}$$

Es gibt einige Arbeiten an II-VI Verbindungen, in denen die Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der Anregungsrate untersucht wird und zwar meist mit Photoleitungsexperimenten. Man findet dabei für β Werte von 0,5 [101-103] und 1 [34,35,61, 104]. Wir nehmen deshalb an $0,5 \leq \beta \leq 1$.

$$L \sim (n_D^0 + \alpha n_{1D} J^\beta) J \quad (\text{Bei Einquantenanregung})$$

Das heißt es gilt:

$$\begin{aligned} L &\sim J && \text{für kleines } J \\ L &\sim J^n \quad (n \geq 3) && \text{bei stimulierter Emission} \end{aligned}$$

Dazwischen kann noch ein Bereich mit

$$L \sim J + \alpha'' J^\beta + 1 \quad \text{auftreten, wie er in}$$

Abb.19 für $\beta = 1$ eingezeichnet ist.

Die Tatsache, daß der Ga-dotierte Kristall den Mehrelektronenübergang besonders deutlich zeigt, läßt sich folgendermaßen erklären: Der Kristall hat bei 300 K einen spezifischen Wider-

stand $\tilde{G} = 0,04 \frac{V_{cm}}{A}$, gemessen mit der Viersonden-Methode. Das entspricht nach [66] einer Konzentration der freien Ladungsträger von etwa $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ und einer Ga Konzentration von der gleichen Größenordnung. Kühlt man den Kristall auf etwa 10 K ab, so lagern sich die meisten der Elektronen an Störstellen an und man hat eine hohe Konzentration von neutralen Donatoren. Dementsprechend stark ist auch die Emissionslinie des Mehrelektronenübergangs. Sie zeigt bei höherem G stimulierte Emission. Die Steigung der L(G) Kurve nimmt bei Stimulation der Ex-LO Bande wieder ab. (Abb.20)

γ) Die "Gebirge"

Die in Abb.21a-d und 22a,b dargestellten Emissionsspektren zeigen zahlreiche Maxima und Schultern. Die meisten von ihnen wachsen sehr schnell mit J, was durch stimulierte Emission zu erklären ist. Da sich die Banden stark überlappen und teilweise nur als Stufen im Emissionsspektrum auftauchen, ist eine Auswertung in Form von L(J) Kurven nicht möglich. Es läßt sich auch kaum eine Systematik aufbauen in dem Sinn, daß einige der Maxima bei allen Kristallen auftreten, die ein derart kompliziertes Emissionsverhalten zeigen. Da die "Gebirge" nur bei wenigen Kristallen zu sehen sind, dürfte es sich dabei um Störstelleneffekte handeln. Nach [26] können im Bereich zwischen den an neutrale Akzeptoren geb Ex und ihren Phononensatelliten mehrere andere Störstellenübergänge (z.B. Exzitonen an isoelektronischen Störstellen, polyzentrisch geb Ex und Donator-Akzeptorpaare) liegen. Deshalb schreiben wir das "Gebirge" der spontanen und stimulierten Emission dieser Störstellenrekombinationslinien zu, wobei es noch von anderen Emissionsprozessen überlagert sein kann. So ist es wahrscheinlich, daß sich unter dem Gebirge von Abb.21a-d die Emission auf Grund der geb Ex-El WW (IV 3.)) verbirgt, deren Maximum sich mit zunehmender Anregung nach kleineren Quantenenergien verschiebt. Das Maximum bei 3,32 eV in Abb.22 kann durch den oben beschriebenen Mehrelektronenübergang verursacht sein oder zusammen mit dem Maximum bei 3,35 eV durch die Ex-Ex WW (IV 5.)). Bei dem Maximum bei 3,306 eV kann es sich um Ex-LO, geb Ex-Ex WW oder den Mehrelektronenübergang für $n \rightarrow \infty$ handeln.

Ähnliche Gebirge, wie die in Abb.21 und 22 dargestellten, werden in [18] beschrieben und Mehrelektronenübergängen zugeordnet, bei denen das Donatorelektron in die Zustände $n = 2, 3, 4..$ übergeht und die eine Wasserstoffserie darstellen sollen.

3.) Die WW zwischen geb Ex und freien El

In diesem Abschnitt soll das Emissionsverhalten einiger Kristalle bei tiefen Temperaturen und starker Einquantenanregung (N_2 -Laser) vorgestellt werden, das von der WW zwischen geb Ex und El herrührt.

a) Experimentelle Ergebnisse

Abb 23 zeigt Emissionsspektren eines Kristalls für verschiedene Anregungsintensitäten J . Bei den geb Ex dominiert die Linie bei 3,3575 eV ("Na-Linie" exakter Wert 3,3574 eV [26]). Mit zunehmendem J erscheint langwellig zu dieser geb Ex Linie eine breite Emissionsbande, deren Maximum sich mit wachsendem J zu kleineren Quantenenergien verschiebt und deren Halbwertsbreite mit J zunimmt.

Trägt man die Lage des Maximums $(h\nu)_{\max}$ der breiten Emissionsbande in Abhängigkeit von der Anregungsintensität J auf und extrapoliert die Werte von $(h\nu)_{\max}$ zu $J = 0$, so ergibt sich daraus $(h\nu)_0$ (Abb.24). Für verschiedene Kristalle erhält man für $(h\nu)_0$ Werte von 3,3575 eV und 3,354 eV. Das entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit den Rekombinationslinien der Exzitonen, die an einen neutralen Li oder Na Akzeptor gebunden sind (IV 2.)). Nun kann man die Energieverschiebung $\Delta E = (h\nu)_0 - (h\nu)_{\max}$ in Abhängigkeit von J darstellen (Abb.25) und findet in doppelt logarithmischer Darstellung eine Gerade mit einer Steigung von $2/3$, d.h. es gilt $\Delta E \sim J^{2/3}$. Mißt man die volle Halbwertsbreite Γ und trägt sie in Abhängigkeit von der Anregungsintensität J auf, so erhält man die in Abb.26 dargestellten Kurven. Die Halbwertsbreiten wachsen mit J , wobei die Steigung mit wachsendem J zunimmt. Da die Emissionskurven unsymmetrisch sind und einen Ausläufer zu kleineren Quantenenergien aufweisen, wird ein Maß für die Unsymmetrie gesucht. Folgendes Verfahren scheint geeignet: Man fällt von $(h\nu)_{\max}$ das Lot auf die Halbwertsbreite Γ , die dadurch in zwei Anteile Γ_1 und Γ_2

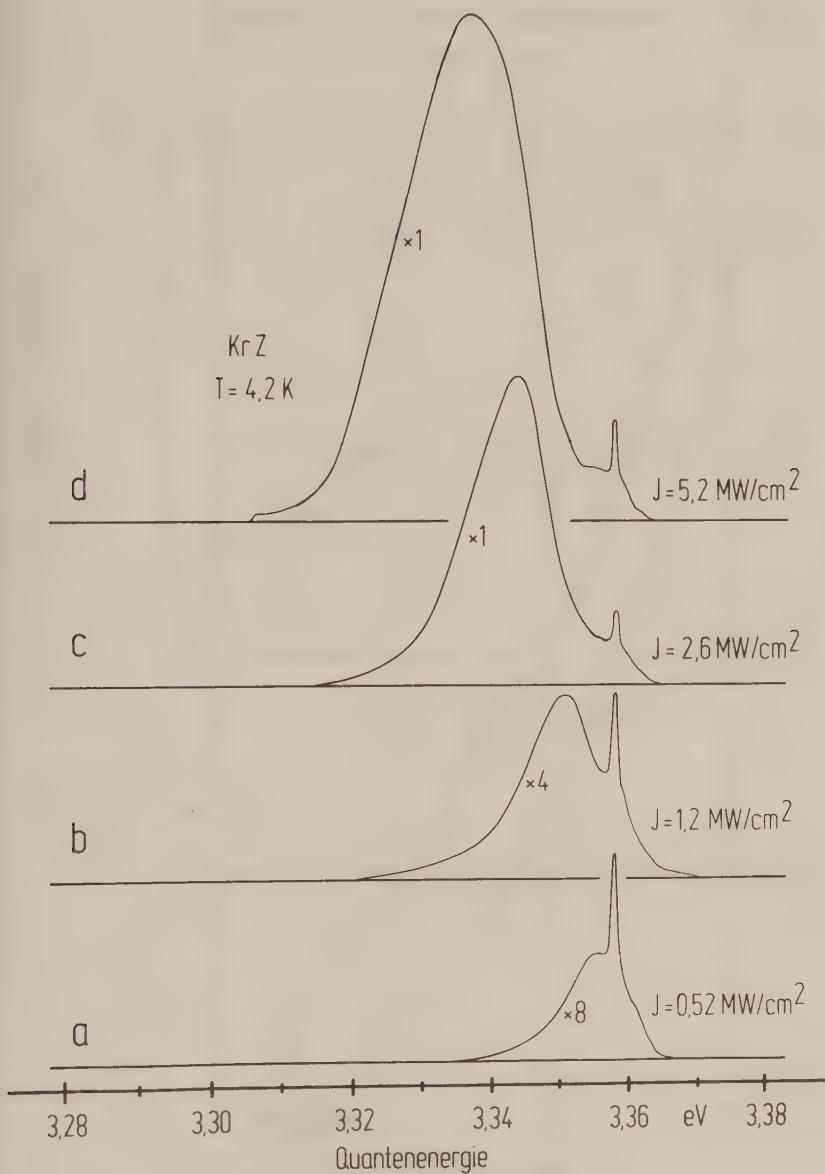


Abb.23a-d: Emissionsspektren eines Kristalls, der die geb Ex-El WW zeigt für verschiedene Anregungsintensitäten J (Einquantenanregung mit N_2 -Laser)

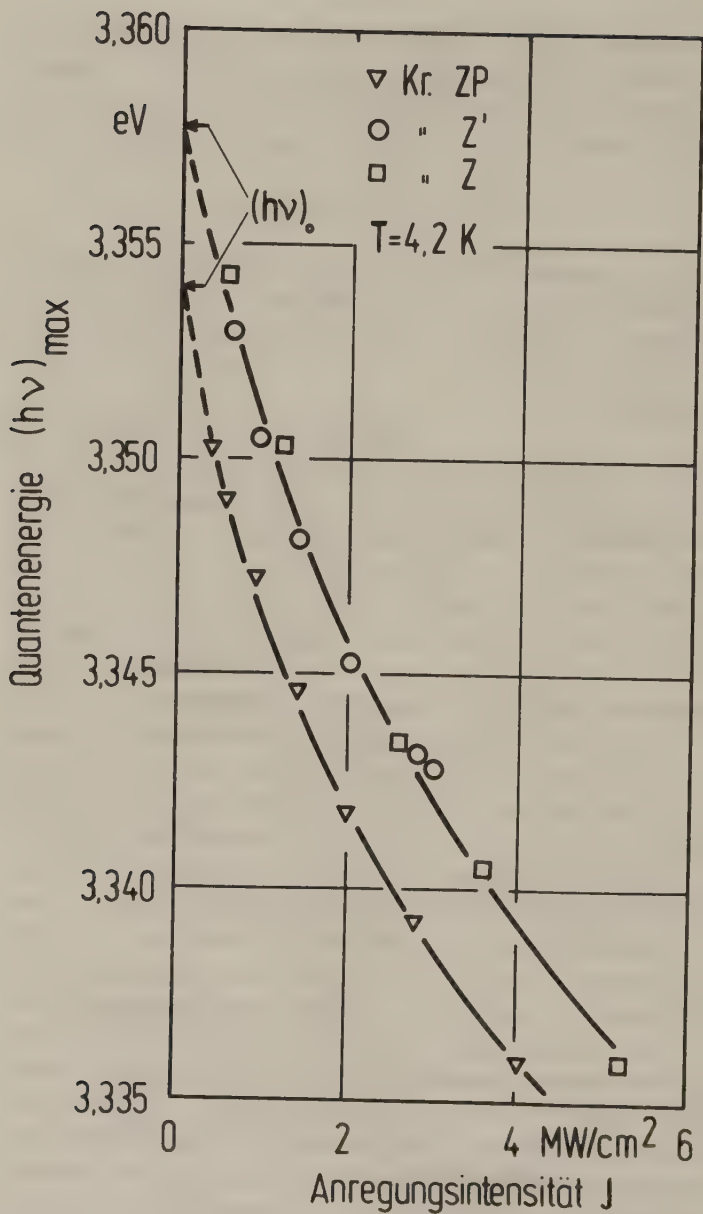


Abb.24: Die Abhängigkeit des Emissionsmaximums der geb Ex-El WW von der Anregungsintensität bei Einquantenanregung (N_2 -Laser)

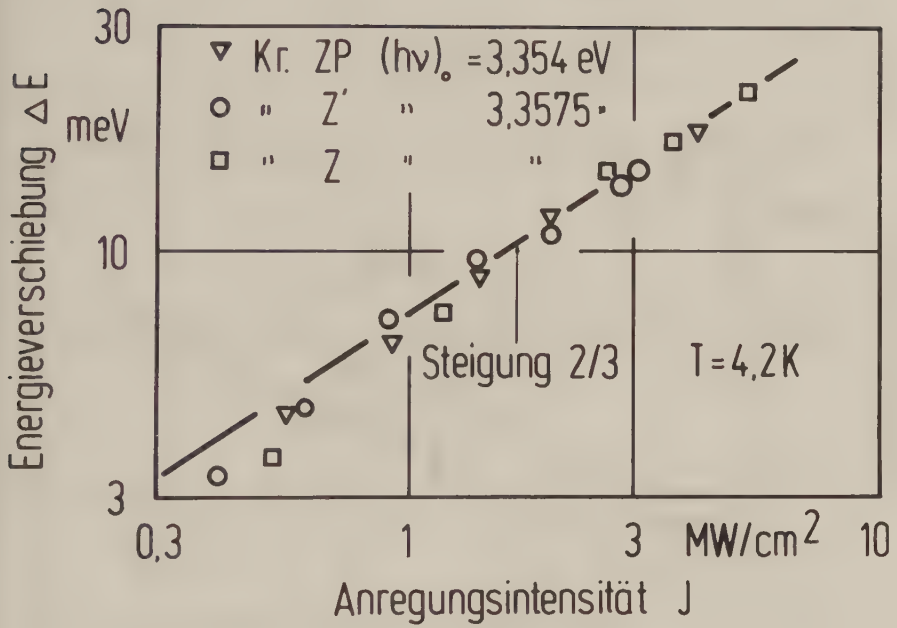


Abb.25: Die Verschiebung des Emissionsmaximums ΔE der geb Ex-EI WW als Funktion der Anregungsintensität J (Einquantenanregung, N_2 -Laser)

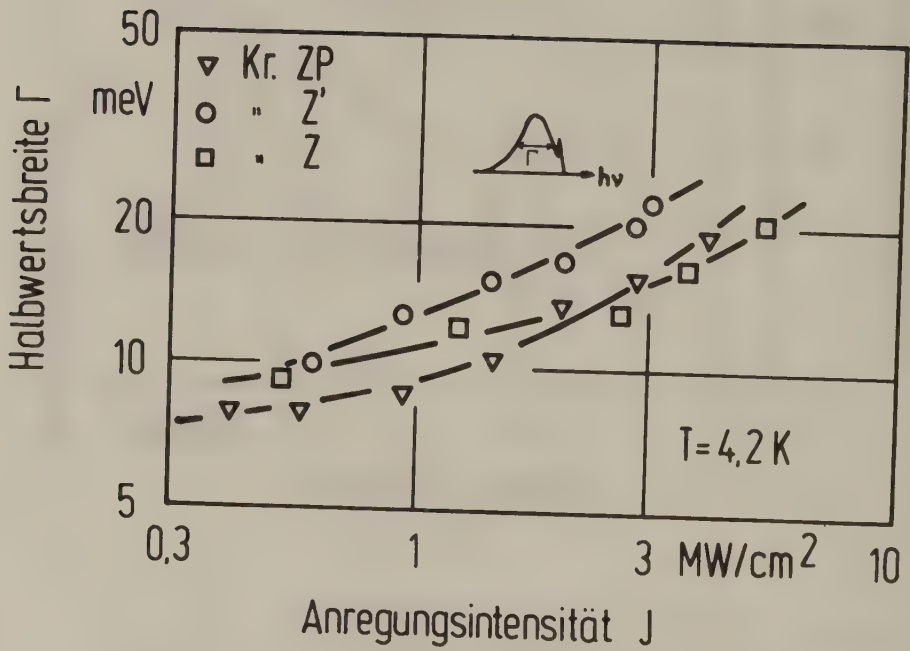


Abb.26: Die Halbwertsbreite Γ der geb Ex-El WW Emissionsbande als Funktion der Anregungsintensität J (Einquantenanregung, N_2 -Laser)

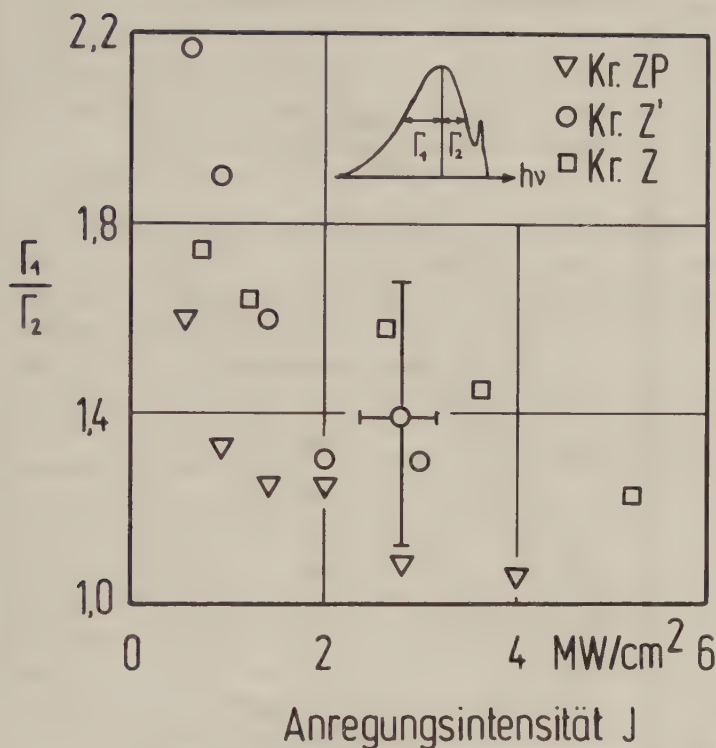


Abb.27: Die Unsymmetrie Γ_1/Γ_2 der geb Ex-EI WW Emission als Funktion der Anregungsintensität J (Einquantenanregung, N_2 -Laser)

zerlegt wird (Abb.27). Der Quotient Γ_1/Γ_2 beschreibt dann die Unsymmetrie. Die Werte sind in Abb.27 in Abhängigkeit von J dargestellt. Obwohl die Meßpunkte ziemlich streuen, erkennt man deutlich, daß Γ_1/Γ_2 mit wachsendem J von Werten größer 1 gegen 1 geht, d.h. die Kurve wird mit zunehmendem J symmetrischer.

Untersucht man die Abhängigkeit der Lumineszenz L der breiten Emissionsbande von der Anregungsintensität J , so erhält man das in Abb.28 dargestellte Ergebnis. Die Lumineszenz wächst

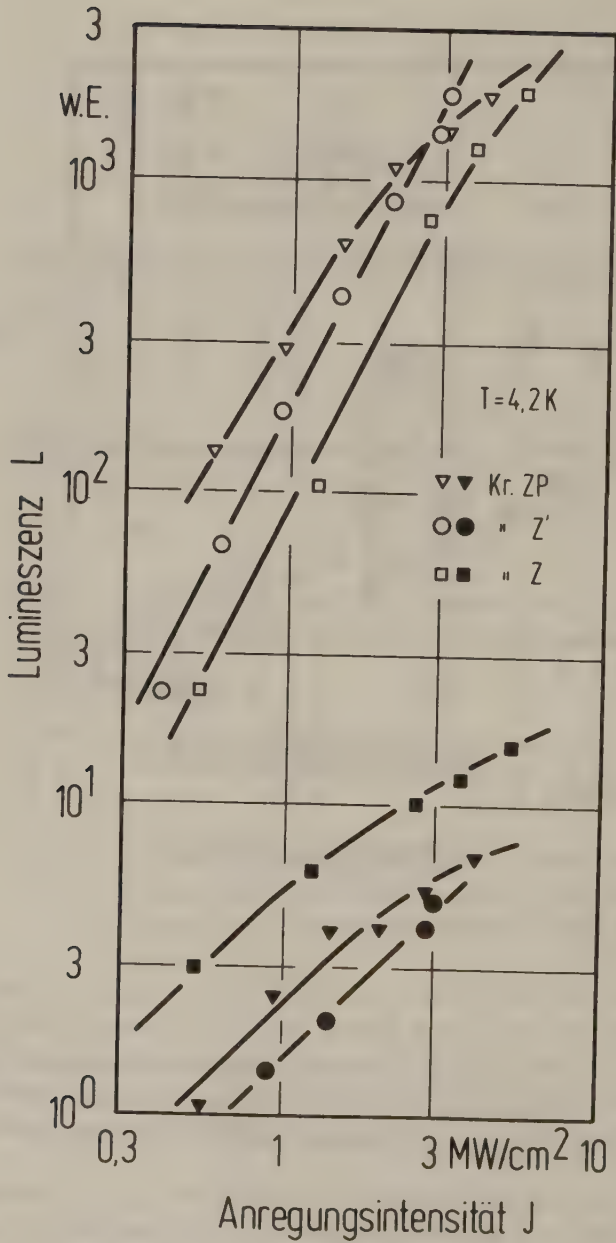


Abb.28: Die Abhängigkeit der Lumineszenz L der geb Ex-EI WW (○□▼) und der zugehörigen geb Ex (●■▼) von der Anregungsintensität J (Einquantenanregung, N₂-Laser)

zunächst ungefähr proportional J^2 ; bei höherem J wird der Kurvenverlauf flacher. In Abb.28 sind auch die $L(J)$ Abhängigkeiten der geb Ex eingetragen. Deren Lumineszenz wächst zunächst linear mit J und zeigt allmählich eine Sättigung.

b) Diskussion der Meßergebnisse

In diesem Abschnitt soll zunächst ein Modell vorgestellt werden, das in der Lage ist, die Meßergebnisse zu deuten. Anschließend folgen die Ergebnisse aus einer genaueren theoretischen Behandlung [76].

Die breite Emissionsbande könnte durch den Zerfall eines geb Ex verursacht sein, das in WW mit einem El tritt. Dabei rekombiniert das geb Ex strahlend und überträgt einen Teil seiner Energie auf das El. Da der Emissionsprozeß bei sehr hoher Anregung und tiefen Temperaturen beobachtet wird, kann man annehmen, daß das Elektronengas entartet ist, d.h. ein El mit einem Wellenvektor $k^i \leq k_F$ kann nur in Zustände mit $k^f \geq k_F$ gestreut werden, da alle darunter befindlichen Zustände besetzt sind. k_F ist dabei der Betrag des Wellenvektors, der der jeweiligen von J abhängigen Quasifermienergie E_F entspricht.

Da lokalisierte Zustände eine Rolle spielen, gilt das Erhaltungsgesetz für den Quasiimpuls $\hbar \underline{k}$ nicht.

Legt man den Energienullpunkt an die Valenzbandoberkante, so folgt für die Energieerhaltung

$$(E_g - E_{Ex} - E_B) + (E_g + E_k^i) = h\nu + (E_g + E_k^f)$$

Es ist

E_g = Bandabstand

E_{Ex} = Bindungsenergie des freien Ex

E_B = Bindungsenergie eines Exzitons an eine Störstelle

E_k^i = kinetische Energie des Elektrons vor der WW

E_k^f = kinetische Energie des Elektrons nach der WW

$\overline{E_k}$ = mittlere kinetische Energie der Elektronen vor der WW

$h\nu$ = Quantenenergie des emittierten Photons

Daraus ergibt sich für $h\nu$

$$h\nu = (E_g - E_{Ex} - E_B) + E_k^i - E_k^f$$

Ersetzt man die kinetischen Energien durch ihre Mittelwerte, so erhält man die mittlere Quantenenergie der emittierten Photonen, die etwa dem Maximum der Emission $(h\nu)_{\max}$ entspricht.

das heißt $E_k^i \rightarrow \bar{E}_k = \frac{3}{5} E_F$ wobei E_F von der Leitungsbandunterkante an gezählt wird.

Auf Grund des Pauliprinzipes gilt:

$$E_k^f \geq E_F$$

d.h. E_k^f wächst mit E_F . Deshalb schätzen wir E_k^f folgendermaßen ab:
 $E_k^f = \delta E_F; \quad \delta \geq 1$

Das führt zu $(h\nu)_{\max} = (E_g - E_{Ex} - E_B) - (\delta - \frac{3}{5}) E_F$

In [25] hatten wir δ mit 1 abgeschätzt. Aus den genauen Rechnungen [76] (siehe Anhang) folgt $\delta \approx 1,7$. Die in [25] angegebenen Werte für E_F und n_{E1} sind dementsprechend zu korrigieren.

Es gilt für die Konzentration n_{E1} eines entarteten Elektronengases für tiefe Temperaturen:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n_{E1})^{2/3} =: \propto n_{E1}^{2/3}$$

Damit folgt

$$(h\nu)_{\max} = (E_g - E_{Ex} - E_B) - (\delta - \frac{3}{5}) \propto n_{E1}^{2/3}$$

Man kann nun die Annahme machen (siehe IV 2.)), daß $n_{E1} \sim G$ ist und erhält:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (h\nu)_{\max} = (E_g - E_{Ex} - E_B) = (h\nu)_0$$

$$\Delta E = (h\nu)_0 - (h\nu)_{\max} = (\delta - \frac{3}{5}) \propto n^{2/3} \sim G^{2/3} \sim J^{2/3}$$

Das heißt, das einfache Modell gibt die Verschiebung des Emissionsmaximums mit $J^{2/3}$ (Abb.25) und die Konvergenz gegen das geb Ex (Abb.24) richtig wieder. Die Abhängigkeit der Lumineszenz L von der Anregung J (Abb.28) läßt sich durch ein einfaches reaktionskinetisches Modell deuten.

Es gilt:

$$L \sim n_{E1} \cdot n_{\text{geb Ex}}$$

Für n_{E1} wird wieder angenommen $n_{E1} \sim J$.

Da die Lumineszenz der geb Ex proportional zu ihrer Konzentration ist, läßt sich aus Abb.28 der Zusammenhang $n_{\text{geb Ex}} \sim J^{\gamma}$ entnehmen, wobei γ von 1 bei etwa 0,5 MW/cm² auf 0,5 bis 0,6 bei 5 MW/cm² zurückgeht. Damit folgt.

$$\text{und} \quad L \sim \begin{cases} J^2 & \text{für } J \approx 0,5 \text{ MW/cm}^2 \\ J^{1,5 \dots 1,6} & \text{für } J \approx 5 \text{ MW/cm}^2 \end{cases}$$

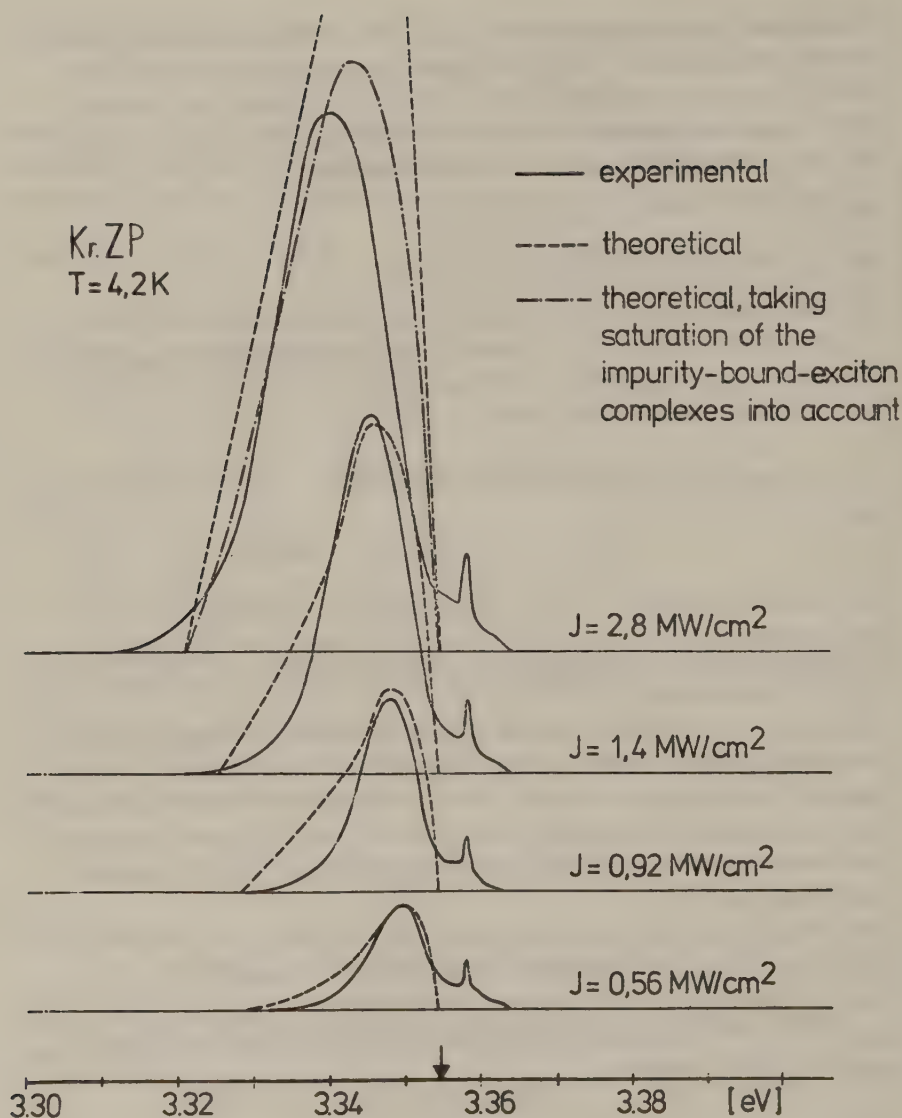
aus Abb.28 ergeben sich die entsprechenden experimentellen Exponenten zu 2 und 1...1,6. Das heißt, auch hier besteht befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Aussagen über Halbwertsbreite und Form der Emissionsbande kann die oben dargestellte Theorie natürlich nicht liefern. Ein gemeinsam aufgestelltes Modell für die genauere theoretische Behandlung dieses Emissionsvorgangs wurde von [76] durchgerechnet. Der Ansatz wird in Anhang 1 näher beschrieben. Die Ergebnisse sind folgende:

Man erhält eine Emissionskurve, deren Maximum sich vom geb Ex proportional E_F zu kleineren Quantenenergien verschiebt. (E_F wird wieder von der Leitungsbandunterkante an gezählt). Da $E_F \sim n^{2/3} \sim J^{2/3}$, entspricht dieses Ergebnis genau dem Experiment. Es gilt ferner:

$$E_F \approx 1,1 \Delta E \quad (1)$$

Abb.29 zeigt gemessene und berechnete Kurven. Man sieht, daß die Kurvenform einigermaßen gut wiedergegeben wird, insbesondere auch die Lage des Maximums und die Halbwertsbreite. Die Abweichung bei den höchsten J -Werten ist darauf zurückzuführen, daß dort die in der Rechnung gemachten Näherungen nicht mehr



Luminescence spectra for different excitation energies J

Abb.29: Ein Vergleich zwischen gemessener und berechneter Form der Emissionsbande der geb Ex-El WW, die auch die beginnende Sättigung der geb Ex berücksichtigt [76]

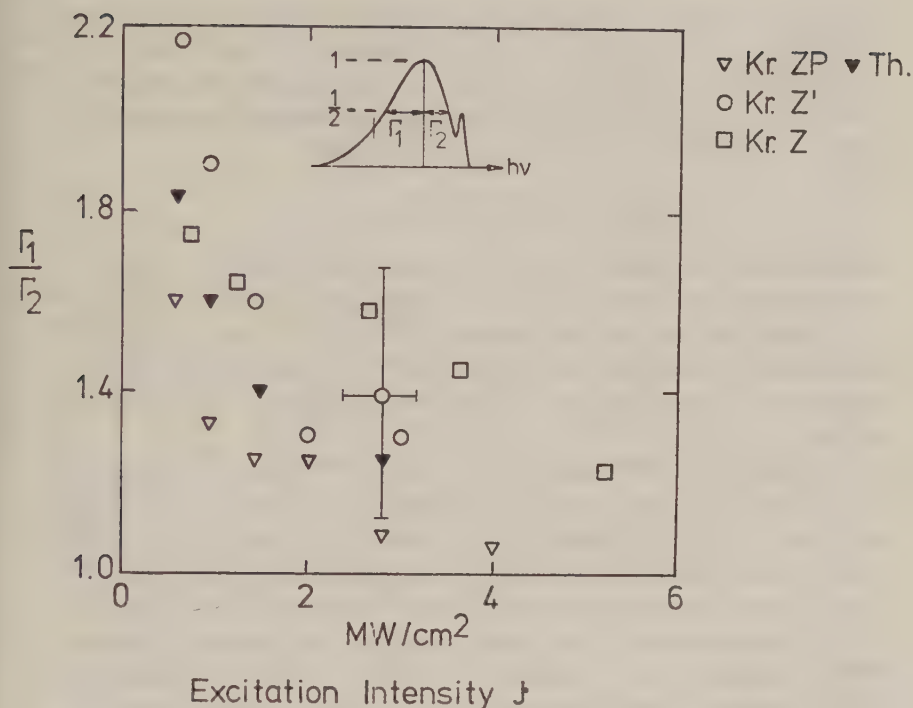


Abb.30: Experimentelle (▼○□) und theoretische (▼)[76] Werte für die Anisotropie der geb Ex-El WW Emissionsbande als Funktion der Anregungsintensität J

gelten. Um zu zeigen, daß auch die Abnahme der Anisotropie der Kurve mit wachsendem J richtig wiedergegeben ist, sind in Abb.30 noch einmal die experimentellen Ergebnisse zusammen mit berechneten Werten dargestellt.[76]

Da insgesamt gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie vorliegt, stützen die theoretischen Untersuchungen ebenfalls das Modell der geb Ex-El WW.

Aus (1) läßt sich die Fermienergie bestimmen. Bei den höchsten erreichbaren J -Werten ist $\Delta E \approx 20 \text{ meV} \Rightarrow E_F \approx 22 \text{ meV} \Rightarrow$

$$n_{\text{el}} = \left(\frac{2m^* E_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{3\pi^2} = 2,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Dem zugehörigen J von 5 MW/cm^2 entspricht nach III 1 ein G von etwa $9 \cdot 10^{29} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Daraus ergibt sich für die Relaxationszeit τ_R , die ein El braucht, um vom Zustand des freien Ladungsträgers in irgendeinen gebundenen Zustand (Ex, geb Ex, Anlagerung an Störstellen u.a.) zu gelangen:

$$\tau_R = \frac{n_{\text{El}}}{G} = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$$

Das ist ein für diesen Prozeß vernünftiger Wert [77]. Aus der maximalen Konzentration der Elektronen $n_{\text{El}} = 2,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ folgt ein Abstand der Elektronen $n_{\text{El}}^{-1/3}$ von ca. $80 \text{ \AA}$. Dieser Abstand ist groß gegen den Radius der Exzitonen in ZnO ($\approx 12 \text{ \AA}$), sodaß die Exzitonen durch das Elektronengas noch nicht gestört werden.

Um die geb Ex-El WW beobachten zu können, müssen die Kristalle eine genügend große Anzahl von Störstellen aufweisen, an denen sich geb Ex bilden. Andererseits darf die Konzentration von Elektronenhaftstellen und Rekombinationszentren nicht zu groß sein, damit man bei hinreichend hoher Anregung ein entartetes Elektronengas erhält. Schließlich sollte kein anderer Prozeß starke spontane oder stimulierte Emission zeigen, da sonst die breite Emissionsbande überdeckt und die Reaktionskinetik gestört wird. (IV 2.))

Aus diesen Gründen ist es verständlich, daß nur wenige Kristalle die geb Ex-El WW zeigen.

4.) Die WW zwischen freien Exzitonen und freien Elektronen (Ex-El-WW)

Bei tiefen Temperaturen überwiegt nach IV 1.) die Zahl der geb Ex die der freien. Geht man zu Temperaturen $\gtrsim 60 \text{ K}$, so sind die geb Ex praktisch verschwunden und es läßt sich die WW zwischen Ex und El beobachten.

a) Ergebnisse anderer Autoren

In mehreren Arbeiten [13-17] wird eine Emission zwischen 70 und 300 K beschrieben, die sich mit zunehmender Temperatur wesentlich schneller ($\approx 7 k_B T$ [16], $\approx 9,11 k_B T$ [17]) zu kleineren Quantenenergien verschiebt, als alle anderen Emissionslinien. [13,16,78] führen diese Lumineszenz auf die

inelastische WW zwischen einem Ex und einem El zurück, müssen jedoch zur quantitativen Deutung der Linienverschiebung ein Verhältnis von Exzitonenmasse M zu Elektronenmasse m^* von 10 einsetzen, während der tatsächliche Wert bei 3,15 liegt [27]. [14] deutet diese Linie durch die inelastische Streuung eines Ex an einem geb. El. Die dort angegebene Bindungsenergie von 15 meV wirft die Frage auf, wieso bei Raumtemperatur das geb. El nicht thermisch aus seiner Störstelle dissoziiert wird. [17] zufolge handelt es sich bei der Emission um eine inelastische WW zwischen zwei Ex, wobei die sich nach der Urbachschen Regel verhaltende Absorptionskante die Emission zu kleineren Quantenenergien verschieben soll. Demgegenüber zeigt [15], daß bei den dabei verwendeten dünnen angeregten Schichten die fast wellenlängenunabhängigen Beugungsverluste wesentlich größer sind als Absorptionseffekte. Zur Klärung dieser Fragen wird hier die Emission bei hoher Einquantenanregung im Temperaturbereich zwischen 70 K und 300 K untersucht und eine Deutung der Ergebnisse durchgeführt.

b) Experimentelle Ergebnisse

Bei Einquantenanregung beobachtet man an ZnO eine Emissionsbande, die sich mit wachsender Temperatur wesentlich schneller zu kleineren Quantenenergien verschiebt als der Bandabstand. Die Bande tritt sowohl in spontaner als auch in stimulierter Emission auf. Abb.31a-c zeigt derartige Spektren bei konstanter Temperatur für verschiedene Anregungsintensitäten. Man erkennt die ersten drei Phononensatelliten der Ex, von denen der erste auf Grund der Absorption nur schwach erkennbar ist und eine Bande, die mit J stark überlinear ansteigt. Diese wird der Ex-El WW zugeordnet.

Abb.32 stellt die Variation der Lumineszenz der Ex-2LO und der Ex-El WW Linien dar. Während die Ex-2LO Bande praktisch linear mit J wächst (Steigung 0,93), nimmt die Ex-El WW Bande zunächst ebenfalls linear zu, steigt dann wesentlich schneller und geht schließlich mit einer Steigung von etwa 7 in stimulierte Emission über.

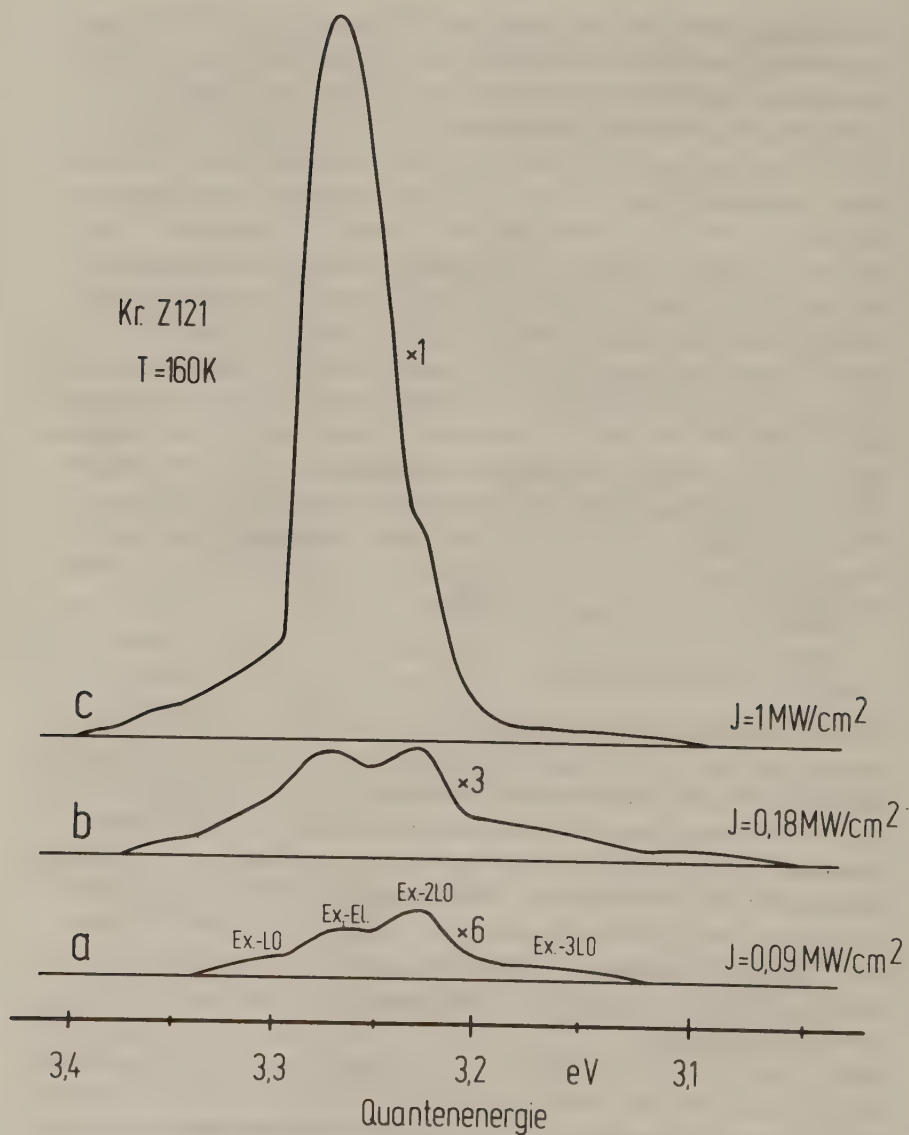


Abb. 31a-c: Emissionsspektren von ZnO für verschieden starke Einquantenanregung (Rubinlaseroberwelle) und $T = 160 \text{ K}$

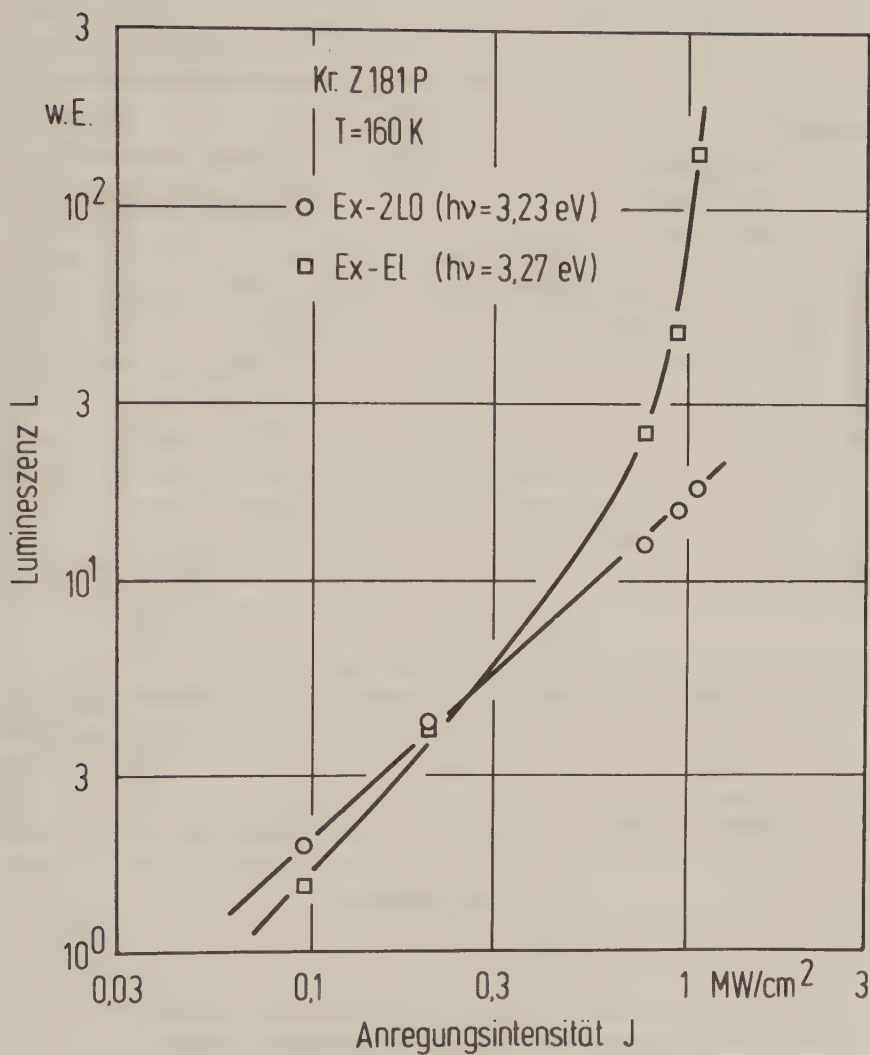


Abb.32: Die Abhängigkeit der Lumineszenz L der Ex-2LO und der Ex-El WW Emissionsbande von der Anregungsintensität J bei Einquantenanregung (Rubinlaseroberwelle)

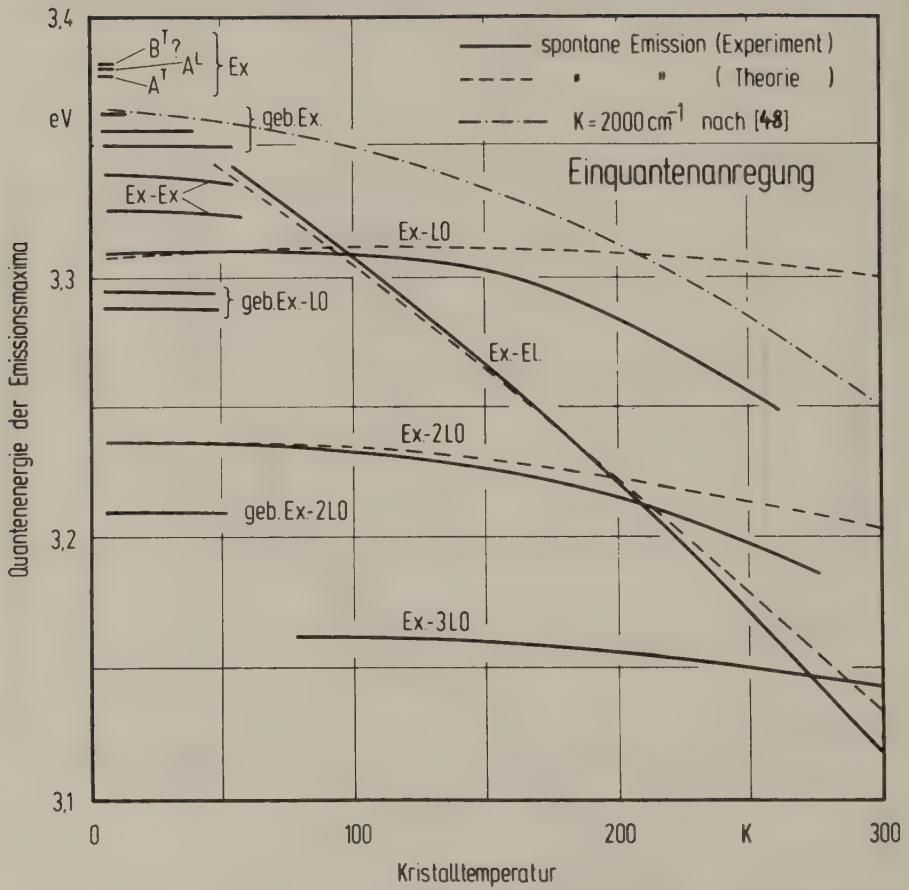


Abb.33: Die spektrale Lage der Emissionsmaxima bei Einquantenanregung als Funktion der Kristalltemperatur

Man kann für verschiedene Kristalle im Bereich der spontanen Emission für die Abhängigkeit der Lumineszenz auf Grund der Ex-El WW von J alle Steigungen zwischen 1 und 2 finden, wobei die Steigung mit wachsendem J zunimmt.

In Abb.33 ist die spektrale Lage der Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Temperatur für Einquantenanregung (Rubinlaseroberwelle und N_2 -Laser) eingezeichnet. Ähnlich wie in Abb.8 erkennt man wieder die geb Ex-nLO ($n = 0,1,2$) Linien, die bei etwa 60 K verschwinden. Zwei der eingezeichneten Emissionsmaxima sind durch die Ex-Ex WW verursacht, die in IV 5.) besprochen wird. Ferner sind wieder die Ex-nLO ($n = 0,1,2,3$) Linien dargestellt. Dazu kommt die Ex-El-WW Emission. Für sie folgt aus dem Experiment

$$(h\nu)_{\max} = E_g(T) - E_{\text{Ex}} - 7,74 \, k_B T$$

Es wird gezeigt, daß alle beobachteten Eigenschaften mit der Deutung dieser Emission als inelastische Ex-El WW in Einklang sind.

c) Diskussion der Ergebnisse

Bei der Ex-El WW handelt es sich um folgenden Prozeß: Ein Ex rekombiniert strahlend und überträgt einen Teil seiner dabei frei werdenden Energie auf ein El als zusätzliche kinetische Energie.

Abb.34 zeigt diesen Ablauf schematisch im $E(k)$ Diagramm. Wir konnten uns dabei nicht der häufig verwendeten Darstellungsform anschließen, bei der der $E(k)$ Verlauf der Ex und der El in einer Abbildung dargestellt wird [6], da es sich bei den El um Einzelteilchen - bei den Ex um Mehrteilchenzustände handelt. In Abb.34 sind gleichzeitig die im folgenden benötigten Impulse der Anfangs- und Endzustände definiert.

Nun soll aus der Impuls- und Energieerhaltung die Verschiebung der Emissionslinie mit der Temperatur abgeschätzt werden. Für CdS wurde diese Abhängigkeit in einer ziemlich ausführlichen Rechnung ermittelt. Diese Rechnung berücksichtigt aber das zugehörige Übergangsmatrixelement in keiner Weise [79]. Daß das Matrixelement aber einen Einfluß auf die Linienform haben kann,

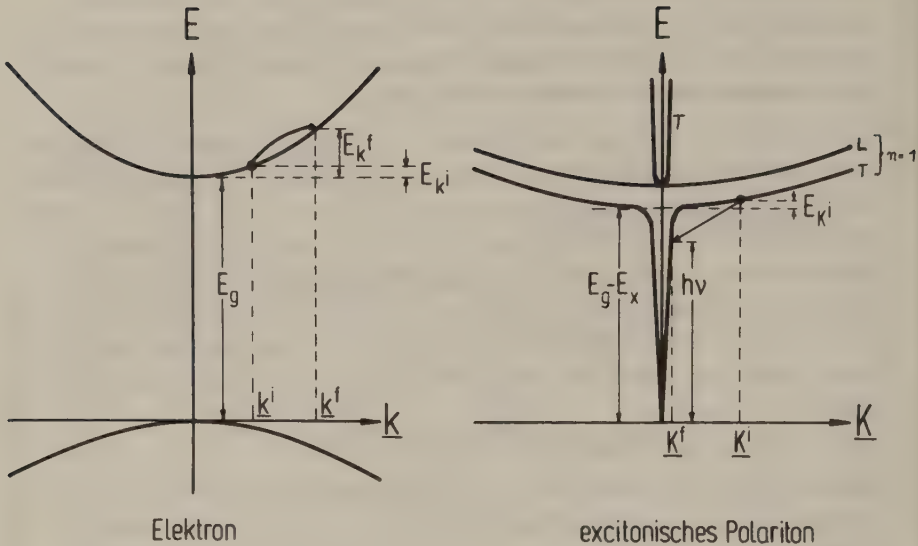


Abb.34: Die Darstellung der Ex-EI WW im $E(\underline{k})$ Diagramm

wird an der geb Ex-EI WW deutlich, da der Abfall dieser Emissionslinie zu kleinen Quantenenergien nur durch die Übergangswahrscheinlichkeit bedingt ist. Es scheint deshalb nicht sinnvoll, den Rechenaufwand aus [79] für ZnO nachzuvollziehen^{*)}. Andererseits läßt sich bei ZnO die Abschätzung auch nicht vereinfachen, indem man auf Grund der Annahme, daß die Elektronenmasse m^* sehr viel kleiner ist als die Exzitonenmasse M , den Impuls der Elektronen vor der WW vernachlässigt, wie es z.B. in [78,80] geschieht.

Die Energieerhaltung lautet:

$$E_g(T) - E_{Ex} + E_K^i + E_g + E_K^i = h\nu + E_g + E_K^f \quad (1)$$

Für die Impulserhaltung folgt:

$$\hbar \underline{K}^i + \hbar \underline{k}^i = \hbar \underline{K}^f + \hbar \underline{k}^f$$

^{*)} In [7,60] wird zwar das Matrixelement berechnet, doch gelten die dabei gemachten Näherungen nur für $T \lesssim 100$ K

$\hbar \underline{k}^f$ ist der Impuls des emittierten Photons und kann vernachlässigt werden, d.h. es gilt:

$$\hbar \underline{k}^f = \hbar \underline{k}^1 + \hbar \underline{K}^1 \quad (2)$$

Es soll in (1) E_k^f eliminiert werden.

Aus $E_k^f = \frac{\hbar^2 k^{f2}}{2m^*}$ und (2) folgt:

$$\begin{aligned} E_k^f &= \frac{1}{2m^*} (\hbar \underline{k}^1 + \hbar \underline{K}^1)^2 = \frac{1}{2m^*} (\hbar^2 k^{12} + \hbar^2 K^{12} + 2\hbar^2 \underline{k}^1 \underline{K}^1) \\ &= E_K^1 \frac{M}{m^*} + E_k^1 + \frac{\hbar^2}{m^*} k^1 K^1 \cos \varphi \end{aligned} \quad (3)$$

φ ist der Winkel zwischen $\underline{k}^1$ und $\underline{K}^1$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist für parallele Impulse $\hbar \underline{k}^1$ und $\hbar \underline{K}^1$ größer als für antiparallele, da im ersten Fall die Relativgeschwindigkeit zwischen E_x und E_l kleiner und damit die Reaktionszeit größer ist, als im zweiten. (Ein Term der diesen Tatbestand berücksichtigt tritt in [7] bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit für die E_x - E_l WW explizit auf). Das heißt aber, daß sich der Term mit $K^1 k^1 \cos \varphi$ bei der Mittelung über alle vorkommenden Impulse nicht vollständig weghebt, sondern durch einen Ausdruck $\xi k^1 K^1$ abgeschätzt werden kann. $\xi = 0$ würde dabei eine φ -unabhängige Übergangswahrscheinlichkeit beschreiben und $\xi = 1$ entspricht dem Fall, daß nur $\varphi = 0$ wesentliche Beiträge zum Streuprozeß liefert. Nach dem eben gesagten gilt also $0 < \xi < 1$. Berücksichtigt man dazu noch,

$$k^1 = \frac{\sqrt{2 E_k^1 m^*}}{\hbar} \quad \text{und} \quad K^1 = \frac{\sqrt{2 E_K^1 M}}{\hbar}$$

so geht (3) über in

$$E_k^f = E_K^1 \frac{M}{m^*} + E_k^1 + 2\xi \sqrt{E_K^1 E_k^1 \frac{M}{m^*}}$$

Für $h\nu$ folgt damit aus (1)

$$h\nu = E_g(T) - E_{Ex} - E_K^1 \left(\frac{M}{m^*} - 1 \right) - 2\xi \sqrt{E_K^1 E_k^1 \frac{M}{m^*}} \quad (4)$$

Geht man zu den Mittelwerten für E_K^1 und E_k^1 über, so erhält man die mittlere Quantenenergie und damit etwa die Lage des Emissionsmaximums $(h\nu)_{\max}$. Die Ex und El werden als klassisches Gas betrachtet, da die verwendeten Anregungsintensitäten J geringer sind als in IV 3.) und da die Entartungskonzentration für El mit $T^{3/2}$ zunimmt [81].

Es gilt also:

$$\overline{E_K^1} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\overline{E_k^1} = \frac{3}{2} k_B T$$

Damit geht (4) über in:

$$(h\nu)_{\max} = E_g(T) - E_{Ex} - \frac{3}{2} k_B T \left(\frac{M}{m^*} - 1 + 2 \xi \sqrt{\frac{M}{m^*}} \right)$$

Setzt man nach [67-71] für $m^* = 0,27 m_0$ und für $M = 0,85 m_0$ [27] ein und wählt man ξ als Anpaßparameter mit $\xi = 0,85$, so folgt aus der Abschätzung

$$(h\nu)_{\max} = E_g(T) - E_{Ex} - 7,74 k_B T$$

in Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb.33).

Die Abhängigkeit der Lumineszenz L der Ex-El WW von der Anregungsintensität läßt sich folgendermaßen erklären:

Es gilt: $L \sim n_{El} \cdot n_{Ex}$

dabei ist $n_{Ex} \sim J$.

Die Elektronenkonzentration setzt sich zusammen aus einer im Kristall vorhandenen Elektronenkonzentration n_{El}^{th} die von der Temperatur und dem Störstellengehalt des speziellen Kristalls abhängt und aus einer zusätzlichen Elektronenkonzentration, die durch die Anregung gemäß $n_{El}^J = J^{0,5 \dots 1}$ erzeugt wird.

Damit gilt:

$$n_{El} = n_{El}^{th} + n_{El}^J = n_{El}^{th} + \eta J^{0,5 \dots 1}$$

und es folgt

$$L \sim J \cdot (n_{El}^{th} + \eta J^{0,5 \dots 1})$$

d.h.

$$L \sim \begin{cases} J^{1,5..2} & \text{für kleine } J \\ J^{2..8} & \text{für größere } J \end{cases} \quad \text{bei stimulierter Emission}$$

Auch diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit dem Experiment überein (Abb.32). Damit ist auch für ZnO geklärt, daß die in [13-17] und in IV 4b gezeigte Emissionslinie auf die Ex-E1 WW zurückgeht.

5.) Wechselwirkung zwischen freien Exzitonen

Nachdem in den letzten beiden Abschnitten die WW zwischen E1 und Ex bzw. geb Ex untersucht wurde, sollen nun die WW-Prozesse von Ex untereinander dargestellt werden, und zwar zunächst ihre inelastische Streuung.

a) Ergebnisse anderer Autoren

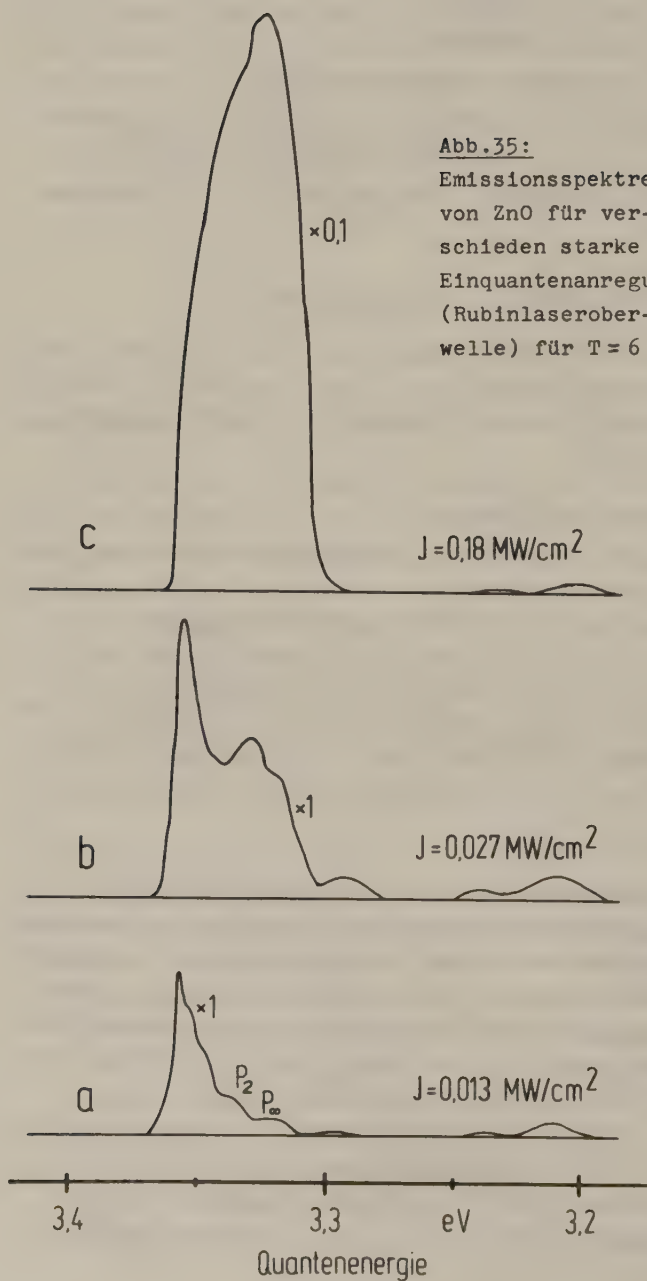
Eine Emissionsbande, die auf die inelastische Streuung von zwei Ex zurückgeführt wird, ist für ZnO erstmals in [12] beschrieben. Zwei spätere Arbeiten [22,24] zeigen eine Feinstruktur dieser Emission. Nach [18] soll eine bei der gleichen Quantenenergie auftretende Emission einem Mehrelektronenübergang an einer Störstelle zuzuordnen sein (siehe auch IV 2.)). Die in IV 2.) und in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnisse sollen die Unterscheidung dieser beiden Emissionsvorgänge ermöglichen.

b) Experimentelle Ergebnisse

Regt man ZnO Kristalle bei ca. 6 K mit Einquantenanregung an, so beobachtet man häufig das in Abb.35a-c dargestellte Emissionsverhalten. Langwellig von den geb Ex treten bei etwa 3,318 eV und 3,332 eV relativ breite, etwa gleich große Emissionspeaks auf, die sich mit zunehmender Anregungsintensität J etwas zu höheren Quantenenergien verschieben. (ca. 3,324 eV und 3,337 eV) (Siehe auch Abb.33). Um die Abhängigkeit dieser Lumineszenzbande von der Anregungsintensität zu zeigen, ist in Abb.36 die Fläche der beiden Emissionspeaks (Lumineszenz L) als Funktion von J dargestellt. Man beobachtet zunächst eine quadratische Abhängigkeit (Steigung 2), die bei höherer Anregung

Abb. 35:

Emissionsspektren
von ZnO für ver-
schieden starke
Einquantenanregung
(Rubinlaserober-
welle) für $T = 6\text{ K}$



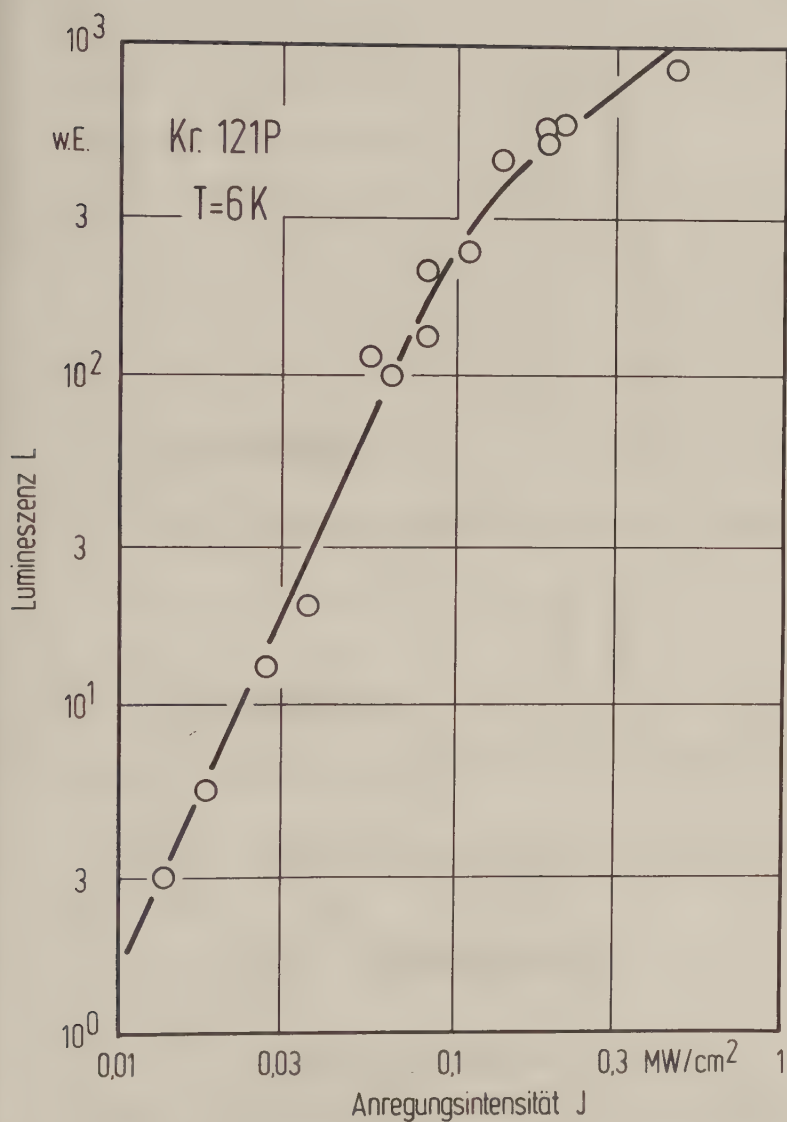


Abb.36: Die Abhängigkeit der Lumineszenz L der Ex-Ex WW Bande von der Anregungsintensität J bei Einquanten-anregung (Rubinlaseroberwelle)

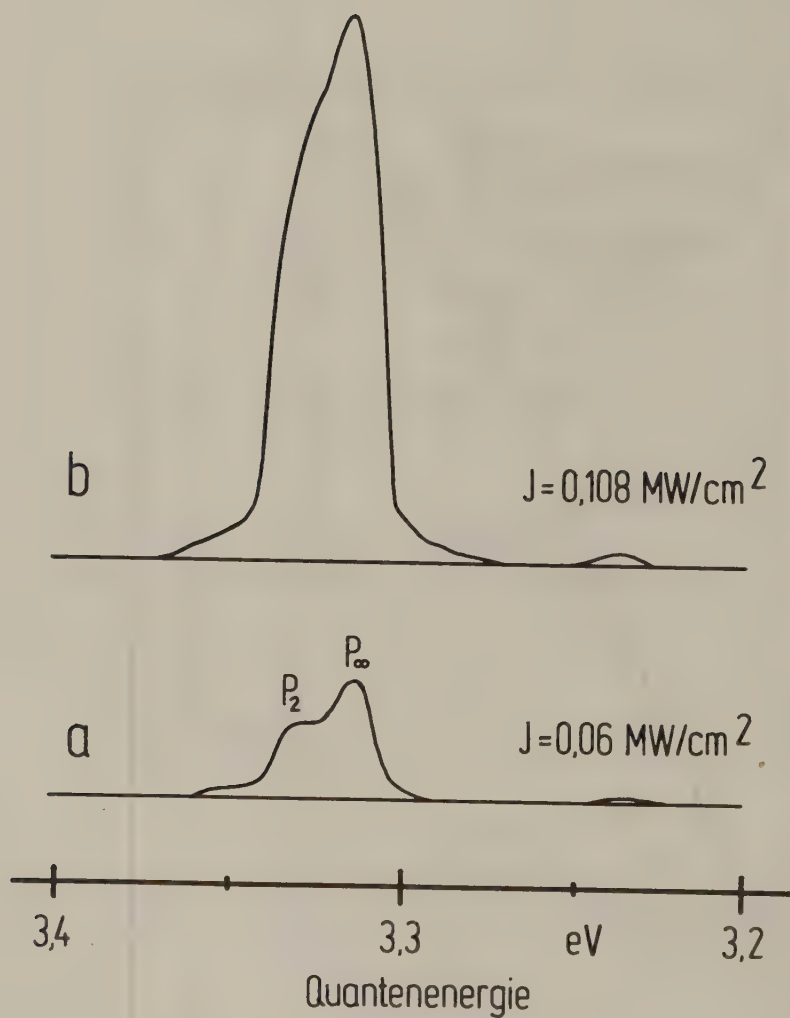


Abb.37: Emissionsspektren von ZnO für verschieden starke Einquantenanregung (Rubinlaseroberwelle) für $T = 60 \text{ K}$

in einen angenähert linearen Zusammenhang übergeht. (Steigung $\approx 0,84$). Die Emission ist auch bei Temperaturen zu beobachten, bei denen die geb Ex nur noch sehr schwach vorhanden sind. (Abb.37a,b) Auch hier besteht ein quadratischer Zusammenhang zwischen der Lumineszenz L und der Anregungsintensität (Abb.38).

c) Diskussion der Ergebnisse

Die oben beschriebenen Lumineszenzbanden werden in Übereinstimmung mit [12,22,24] als inelastische Ex-Ex WW gedeutet. Dabei stoßen zwei Ex mit Wellenvektoren $\underline{K}_1^1$ und $\underline{K}_2^1$ zusammen. Eines der beiden Ex rekombiniert strahlend, wobei das andere in einen angeregten Zustand (Bahnquantenzahl $n = 2,3 \dots \infty$) übergeht. Die zugehörigen Emissionsbanden heißen $P_2 \dots P_\infty$ [22], gelegentlich auch M [12]. Wir schließen uns der erstgenannten Nomenklatur an, da M häufig auch die Emission des Exzitonenmoleküls bezeichnet. Die inelastische Ex-Ex WW ist schematisch in Abb.39 dargestellt.

Für die Energieerhaltung folgt:

$$E_g - E_{Ex} + E_{K_1}^1 + E_g - E_{Ex} + E_{K_2}^1 = h\nu + E_g - E_{Exn} + E_K^f \quad (1)$$

Die $\underline{K}$ -Erhaltung liefert:

$\hbar \underline{K}_1^1 + \hbar \underline{K}_2^1 = \hbar \underline{K}^f + \hbar q$ und unter Vernachlässigung des Photonenimpulses $\hbar q$:

$$\hbar \underline{K}^f = \hbar \underline{K}_1^1 + \hbar \underline{K}_2^1$$

Es gilt also

$$\begin{aligned} E_K^f &= \frac{\hbar^2 K^f{}^2}{2M} = \frac{\hbar^2}{2M} K_1^{i2} + \frac{\hbar^2}{2M} K_2^{i2} + \frac{\hbar^2}{M} \underline{K}_1^i \underline{K}_2^i = \\ &= E_{K_1^i} + E_{K_2^i} + \frac{\hbar^2}{M} \underline{K}_1^i \underline{K}_2^i \end{aligned} \quad (2)$$

Da nach [82] der differentielle Wirkungsquerschnitt proportional zu $\frac{1}{|\underline{K}_1^i - \underline{K}_2^i|}$ ist, folgt, daß überwiegend Exzitonen mit parallelen (oder sehr kleinem) $\underline{K}$ -Vektoren an dem Streuprozess teilnehmen. (Siehe auch IV 4.) Deshalb wird der letzte Term

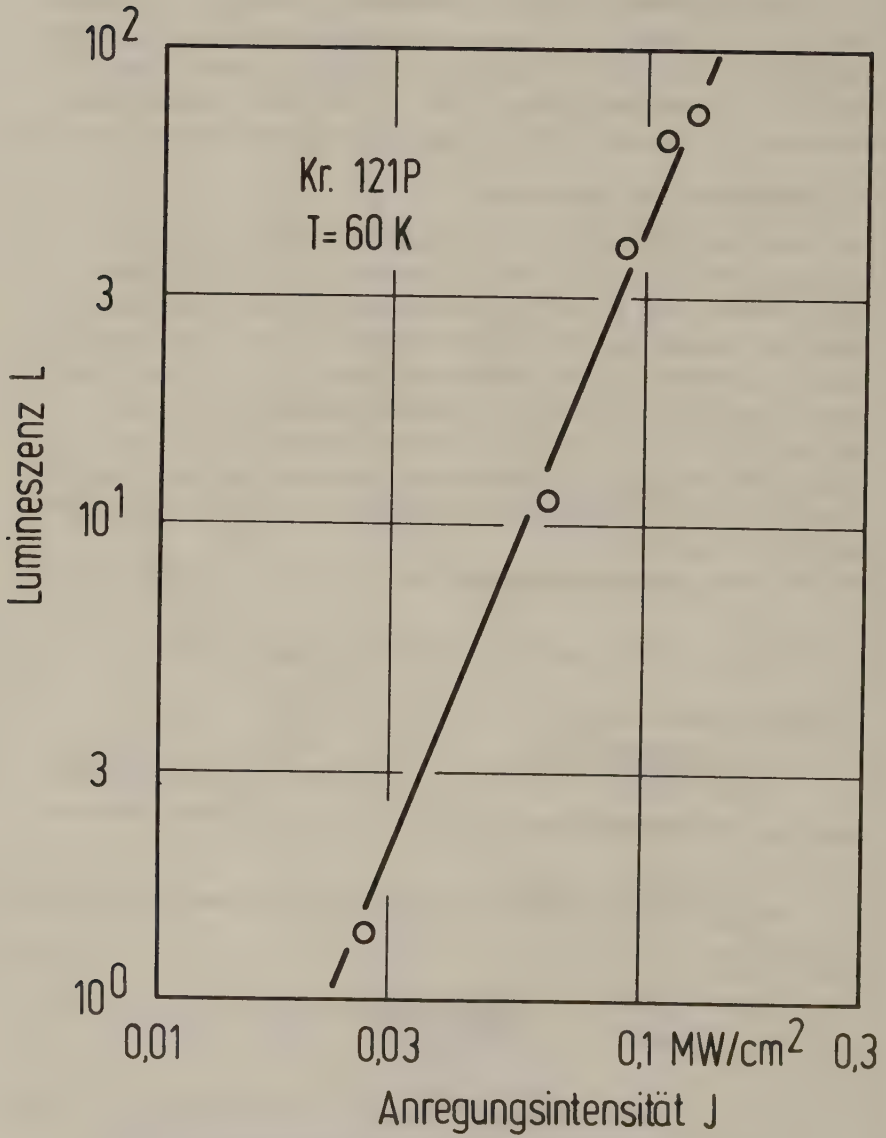


Abb. 38: Die Abhängigkeit der Lumineszenz L der Ex-Ex WW Bande von der Anregungsintensität J bei Einquantenanregung (Rubinlaseroberwelle) und $T \approx 60$ K

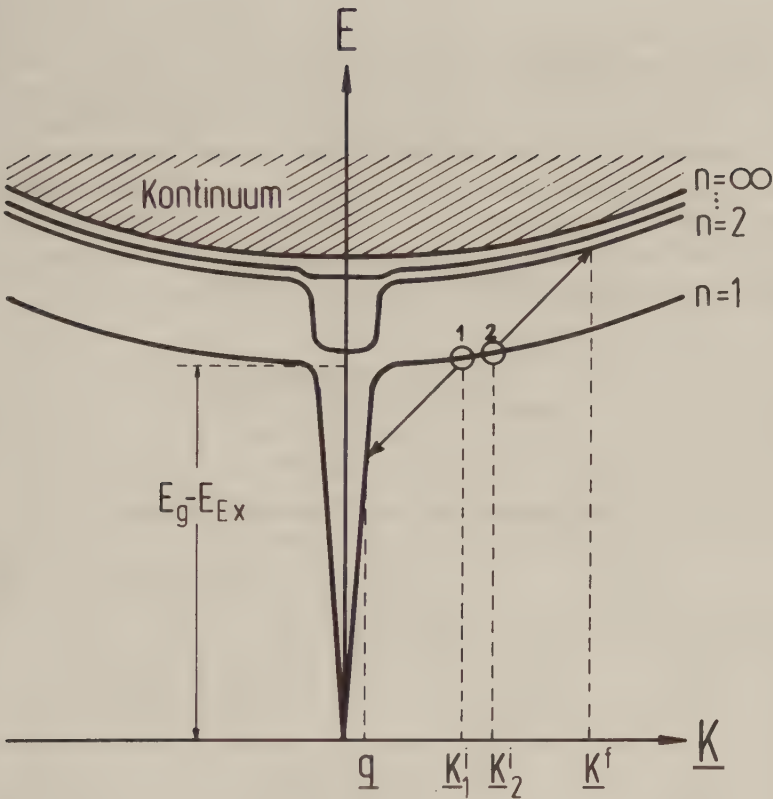


Abb.39: Schematische Darstellung der Ex-Ex WW im $E(\underline{K})$ Diagramm

in Gleichung (2) wieder durch $\epsilon \frac{\hbar^2}{M} K_1^i K_2^i$ ersetzt, wobei gilt $0 < \epsilon < 1$.

Damit folgt durch Einsetzen von (2) in (1):

$$\hbar \nu = E_g - E_{Ex} \left(2 - \frac{1}{n^2} \right) - \epsilon \frac{\hbar^2}{M} K_1^i K_2^i$$

Geht man zu Mittelwerten über, d.h. setzt man

$$\overline{\frac{\hbar^2 K_{1/2}^2}{2M}} = \overline{E_{K_{q/2}}^i} = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{und} \quad (\hbar \nu) \approx (\hbar \nu)_{\max}$$

so folgt:

$$(h\nu)_{\max} \approx E_g - E_{\text{Ex}} \left(2 - \frac{1}{n}\right) - 3 \epsilon \cdot k_B T \quad (3)$$

Der letzte Term in (3) erklärt, warum sich die Emissionslinie mit zunehmender Temperatur etwas stärker als der Bandabstand zu kleineren Quantenenergien verschiebt. (Abb.33) Vernachlässigt man für kleine Temperaturen diesen Term ganz, so erhält man aus (3) für die A- und B-Exzitonen die in Tabelle 1 auf der linken Seite angegebenen Werte unter der Annahme, daß gilt:

$$h\nu_A = 3,3762 \text{ eV} \quad [26]$$

$$\text{und } E_{\text{Ex}} = 59 \text{ meV} \quad [27]$$

$$h\nu_B = 3,380 \text{ eV} \quad (\text{siehe IV 1.})$$

Tabelle 1: Quantenenergien des Ex-Ex WW Prozesses

Theorie		beobachtet $J \approx 0,02 \text{ MW/cm}^2$	$J \approx 0,2 \text{ MW/cm}^2$
P_{∞}^A	$= 3,3172 \text{ eV}$	$3,318 \text{ eV}$	
P_{∞}^B	$= 3,321 \text{ eV}$		$3,324 \text{ eV}$
P_1^A	$= 3,331 \text{ eV}$	$3,332 \text{ eV}$	
P_1^B	$= 3,3358 \text{ eV}$		$3,337 \text{ eV}$

Die Tatsache, daß die Quantenenergien der beobachteten Lumineszenzmaxima bei kleiner Anregung mehr mit den P^A und bei hoher Anregung mit den P^B Werten übereinstimmen, läßt sich wieder durch folgende Annahme erklären (siehe auch IV 1.): Bei geringer Anregung stimmt die Temperatur des Exzitonengases mit der des Kristallgitters überein ($T \approx 6 \text{ K}$). Da jedoch durch die optische Anregung mit Licht dessen Quantenenergie größer als der Bandabstand ist "heiße" Ladungsträger bzw. Exzitonen erzeugt werden, nimmt die Temperatur des Exzitonengases durch Streuung mit diesen heißen Teilchen mit zunehmender Anregungsintensität zu. Das hat zur Folge, daß bei niedrigen Anregungen nur das

A-Exziton bevölkert ist, während bei hoher Anregung auch das B-Exziton angeregt wird. Den Zusammenhang zwischen Lumineszenz L und Anregungsintensität kann man durch ein einfaches reaktionskinetisches Modell darstellen.

$$\text{Es gilt: } \frac{dN}{dt} = \alpha G - \frac{N}{\tau_N} - N^2 R_{Ex-Ex} + \frac{\beta N^2 R_{Ex-Ex}}{2}$$

Dabei ist:

- G die Anregungsrate
- α der Prozentsatz der angeregten El-Loch Paare, die freie Exzitonen bilden
- N die Konzentration der Ex im Grundzustand
- τ_N die Zeitkonstante für strahlende und strahlungslose Rekombination der Ex
- R_{Ex-Ex} die Rekombinationsrate für den Ex-Ex WW Prozeß
- β Prozentsatz der angeregten Exzitonen, der wieder Ex im Grundzustand bildet.

Im stationären Fall gilt:

$$\frac{d}{dt} = 0 \quad \text{daraus folgt:}$$

$$N \left(\frac{1}{\tau_N} + N R_{Ex-Ex} (1 - \beta/2) \right) = \alpha G$$

$$\text{Für kleine N ist } \frac{1}{\tau_N} \gg N R_{Ex-Ex} (1 - \beta/2)$$

$$\text{dann gilt: } N = \tau_N \alpha G$$

und für die Lumineszenz L der Ex-Ex WW Bande gilt:

$$L \sim N^2 = (\tau_N \alpha)^2 G^2 \sim J^2$$

Für große N folgt:

$$\frac{1}{\tau_N} \ll N R_{Ex-Ex} (1 - \beta/2) \quad \text{und es gilt}$$

$$N^2 R_{Ex-Ex} (1 - \beta/2) = \alpha G \Rightarrow N^2 = \frac{\alpha G}{R_{Ex-Ex} (1 - \beta/2)}$$

$$\text{d.h. } L \sim N^2 \sim G \sim J$$

Diese beiden Fälle sind im Experiment realisiert (Abb.36,38). Ein komplizierteres reaktionskinetisches Modell, das die geb Ex explizit und nicht nur durch einen Faktor α berücksichtigt, findet sich in [83]. Es liefert ebenfalls einen quadratischen Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Anregung.

Die Frage, ob die Emission bei 3,322 eV auf die Ex-Ex WW oder auf die Rekombination eines geb Ex unter Anregung des Donatorelektrons zurückzuführen ist, läßt sich nach den Ergebnissen in IV 2.) und IV 5.) folgendermaßen beantworten:

Möglich sind beide Prozesse.

Beobachtet man bei tiefen Temperaturen ($T \lesssim 30$ K) nur eine Emissionslinie bei ca. 3,322 eV, so handelt es sich um die Störstellenrekombination. Findet man Emission bei etwa 3,32 eV und 3,337 eV und läßt sich diese Emission auch noch bei ca. 60 K beobachten, d.h. also bei einer Temperatur, bei der die geb Ex schon weitgehend verschwunden sind, so ist diese Emission auf die Ex-Ex WW zurückzuführen.

6.) Das Exzitonenmolekül (Biexziton)

Zwei freie Exzitonen können sich zu einem Exzitonenmolekül zusammenlagern (ähnlich dem H_2 oder den Positroniummolekül). Dieses Biexziton kann anschließend in ein Lichtquant und ein Ex zerfallen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen trat keine Emission auf, die von dem oben beschriebenen Prozeß herrühren kann. Da jedoch in zwei anderen Arbeiten eine Emission auf den Zerfall eines Biex zurückgeführt wird [10,24], folgen zunächst Aussagen über die Form der Emissionsbande und über die Bindungsenergie E_M . Anschließend werden die beiden Arbeiten diskutiert.

a) Die Linienform

Für die Energierhaltung gilt:

$$2 E_g - 2 E_{Ex} - E_M + E_K^i = h\nu + E_g - E_{Ex} + E_K^f \quad (1)$$

Dabei sind E_K^i und E_K^f die kinetischen Energien des Biex vor dem

Zerfall und des Ex nach dem Zerfall mit entsprechenden Wellenvektoren $\underline{k}^i$ und $\underline{k}^f$. E_M ist die Bindungsenergie des Biex. Aus der $\underline{k}$ -Erhaltung folgt unter Vernachlässigung des Photonenimpulses:

$$\hbar \underline{k}^i = \hbar \underline{k}^f$$

Damit kann E_K^f durch E_K^i ausgedrückt werden gemäß

$$E_K^f = \frac{\hbar^2 k^f{}^2}{2M} = \frac{\hbar^2 k^i{}^2}{2M} = 2 \cdot \frac{\hbar^2 k^i{}^2}{4M} = 2 E_{Ki}$$

Einsetzen in (1) liefert

$$h\nu = E_g - E_{Ex} - E_M - E_K^i \quad (2)$$

Wird E_K^i durch eine Boltzmannverteilung beschrieben, so stellt (2) eine Emissionsbande dar, deren hochenergetische Grenze durch $E_g - E_{Ex} - E_M$ gegeben ist, die sich zu kleineren Quantenenergien gemäß einer invertierten Boltzmannverteilung erstreckt. Nähere Untersuchungen [84,85] zeigen, daß das bei relativ kleinen Konzentrationen der Fall ist, während man für höhere Konzentrationen einen mehr symmetrischen Kurvenverlauf auf Grund der elastischen Stöße zwischen Ex und Biex erhält. Dieser Übergang von einer unsymmetrischen zu einer symmetrischen Linienform ist aber kein charakteristisches Merkmal für die Biex-emission, da z.B. bei der geb Ex-El WW experimentell und theoretisch das gleiche Verhalten gefunden wird (siehe IV 3.)). Ersetzt man in (2) E_K^i durch den Mittelwert $\frac{3}{2} k_B T$, so sollte sich $(h\nu) \approx (h\nu)_{\max}$ mit $\frac{3}{2} k_B T$ gegen $E_g - E_{Ex} - E_M$ zu kleineren Energien verschieben.

b) Die Bindungsenergie E_M

In der Literatur finden sich mehrere Arbeiten, in denen der Quotient $Q = E_M/E_{Ex}$ als Funktion von $\varpi = \frac{m_e}{m_h}$ berechnet wird. [86-89] Nachdem in [90] gezeigt worden war, daß diese Funktion im Bereich $0 \leq \varpi < 1$ konkav und streng monoton fallend ist, und daß ferner gilt $Q(\varpi) = Q(\frac{1}{\varpi})$, folgt, daß die gesuchte Kurve in einem Dreieck verlaufen muß, das für $\varpi = 0$ durch den Wert des

H_2 Moleküls und für $\sigma = 1$ durch den des Positroniummoleküls bestimmt ist. Leider ist letzteres experimentell noch nicht beobachtet und die beiden existierenden Rechnungen [91,92] liefern recht verschiedene Ergebnisse.

In Abb.40 sind die beiden entsprechenden Grenzdreiecke eingezeichnet, zusammen mit den berechneten Kurven, die in etwa diesen Bedingungen entsprechen. Bei den Rechnungen wird angenommen, daß Leitungs- und Valenzband isotrop sind. Zusätzlich zeigt Abb.40 experimentelle Ergebnisse für verschiedene Substanzen. Die Tatsache, daß die Werte für CdS bei zwei verschiedenen σ -Werten eingetragen sind, rührt daher, daß man für CdS, das ein stark anisotropes Valenzband hat, entweder den Mittelwert der effektiven Masse ($\sigma = 0,16$) [89] oder nur den Wert der schweren Masse ($\sigma = 0,037$) [84] verwenden kann. Insgesamt gesehen besteht befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

c) Diskussion für ZnO

In [10] wird für ZnO die Emissionslinie bei 3,32 eV (siehe IV 2.)) dem Biex zugeschrieben. Das ergibt $E_M/E_{Ex} = 0,96$. Dieser Wert liegt jenseits aller theoretischer Grenzen. (Abb.40) Die in [24] als Biexziton interpretierte Emissionsbande verhält sich sehr ähnlich wie der in IV 3.) vorgestellte geb Ex-El WW Prozeß. Sie verschiebt sich ebenfalls mit zunehmender Anregung zu kleineren Quantenenergien. Ermittelt man aus den in [24] gezeigten Spektren die Linienverschiebung ΔE und ihre Halbwertsbreite Γ als Funktion von J , so erhält man die in Abb.41 und 42 zu den Ergebnissen aus IV 3.) eingezeichneten Punkte. Obwohl die Messungen in [24] bei niedrigeren Anregungen durchgeführt wurden als unsere, zeigt sich deutlich, daß diese Emission bezüglich ΔE und Γ das gleiche Verhalten aufweist, wie die von uns der geb Ex-El WW zugeordnete Bande. Insbesondere konvergiert das Maximum $(h\nu)_{\max}$ für $J \rightarrow 0$ im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenfalls gegen das in [24] beobachtete geb Ex bei 3,3585 eV. Die $L(J)$ Kurven in [24] und dieser Arbeit lassen sich nicht vergleichen, da die geb Ex in [24] früher in Sättigung gehen als bei diesen Messungen. Das kann durch die längere Dauer der

Zerfall und des E_x nach dem Zerfall mit entsprechenden Wellenvektoren $\underline{k}^i$ und $\underline{k}^f$. E_M ist die Bindungsenergie des Biex. Aus der $\underline{k}$ -Erhaltung folgt unter Vernachlässigung des Photonenimpulses:

$$\hbar \underline{k}^i = \hbar \underline{k}^f$$

Damit kann E_K^f durch E_K^i ausgedrückt werden gemäß

$$E_K^f = \frac{\hbar^2 k^f{}^2}{2M} = \frac{\hbar^2 k^i{}^2}{2M} = 2 \cdot \frac{\hbar^2 k^i{}^2}{4M} = 2 E_K^i$$

Einsetzen in (1) liefert

$$h\nu = E_g - E_{Ex} - E_M - E_K^i \quad (2)$$

Wird E_K^i durch eine Boltzmannverteilung beschrieben, so stellt (2) eine Emissionsbande dar, deren hochenergetische Grenze durch $E_g - E_{Ex} - E_M$ gegeben ist, die sich zu kleineren Quantenenergien gemäß einer invertierten Boltzmannverteilung erstreckt. Nähere Untersuchungen [84,85] zeigen, daß das bei relativ kleinen Konzentrationen der Fall ist, während man für höhere Konzentrationen einen mehr symmetrischen Kurvenverlauf auf Grund der elastischen Stöße zwischen E_x und Biex erhält. Dieser Übergang von einer unsymmetrischen zu einer symmetrischen Linienform ist aber kein charakteristisches Merkmal für die Biex-emission, da z.B. bei der geb E_x -El WW experimentell und theoretisch das gleiche Verhalten gefunden wird (siehe IV 3.)). Ersetzt man in (2) E_K^M durch den Mittelwert $\frac{3}{2} k_B T$, so sollte sich $(h\nu) \approx (h\nu)_{\max}$ mit $\frac{3}{2} k_B T$ gegen $E_g - E_{Ex} - E_M$ zu kleineren Energien verschieben.

b) Die Bindungsenergie E_M

In der Literatur finden sich mehrere Arbeiten, in denen der Quotient $Q = E_M/E_{Ex}$ als Funktion von $\sigma = \frac{m_e}{m_h}$ berechnet wird. [86-89] Nachdem in [90] gezeigt worden war, daß diese Funktion im Bereich $0 \leq \sigma < 1$ konkav und streng monoton fallend ist, und daß ferner gilt $Q(\sigma) = Q(\frac{1}{\sigma})$, folgt, daß die gesuchte Kurve in einem Dreieck verlaufen muß, das für $\sigma = 0$ durch den Wert des

H_2 Moleküls und für $\sigma = 1$ durch den des Positroniummoleküls bestimmt ist. Leider ist letzteres experimentell noch nicht beobachtet und die beiden existierenden Rechnungen [91,92] liefern recht verschiedene Ergebnisse.

In Abb.40 sind die beiden entsprechenden Grenzdreiecke eingezeichnet, zusammen mit den berechneten Kurven, die in etwa diesen Bedingungen entsprechen. Bei den Rechnungen wird angenommen, daß Leitungs- und Valenzband isotrop sind. Zusätzlich zeigt Abb.40 experimentelle Ergebnisse für verschiedene Substanzen. Die Tatsache, daß die Werte für CdS bei zwei verschiedenen σ -Werten eingetragen sind, rührt daher, daß man für CdS, das ein stark anisotropes Valenzband hat, entweder den Mittelwert der effektiven Masse ($\sigma = 0,16$) [89] oder nur den Wert der schweren Masse ($\sigma = 0,037$) [84] verwenden kann. Insgesamt gesehen besteht befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

c) Diskussion für ZnO

In [10] wird für ZnO die Emissionslinie bei 3,32 eV (siehe IV 2.)) dem Biex zugeschrieben. Das ergibt $E_M/E_{Ex} = 0,96$. Dieser Wert liegt jenseits aller theoretischer Grenzen. (Abb.40) Die in [24] als Biexziton interpretierte Emissionsbande verhält sich sehr ähnlich wie der in IV 3.) vorgestellte geb Ex-El WW Prozeß. Sie verschiebt sich ebenfalls mit zunehmender Anregung zu kleineren Quantenenergien. Ermittelt man aus den in [24] gezeigten Spektren die Linienverschiebung ΔE und ihre Halbwertsbreite Γ als Funktion von J , so erhält man die in Abb.41 und 42 zu den Ergebnissen aus IV 3.) eingezeichneten Punkte. Obwohl die Messungen in [24] bei niedrigeren Anregungen durchgeführt wurden als unsere, zeigt sich deutlich, daß diese Emission bezüglich ΔE und Γ das gleiche Verhalten aufweist, wie die von uns der geb Ex-El WW zugeordnete Bande. Insbesondere konvergiert das Maximum $(h\nu)_{\max}$ für $J \rightarrow 0$ im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenfalls gegen das in [24] beobachtete geb Ex bei 3,3585 eV. Die $L(J)$ Kurven in [24] und dieser Arbeit lassen sich nicht vergleichen, da die geb Ex in [24] früher in Sättigung gehen als bei diesen Messungen. Das kann durch die längere Dauer der

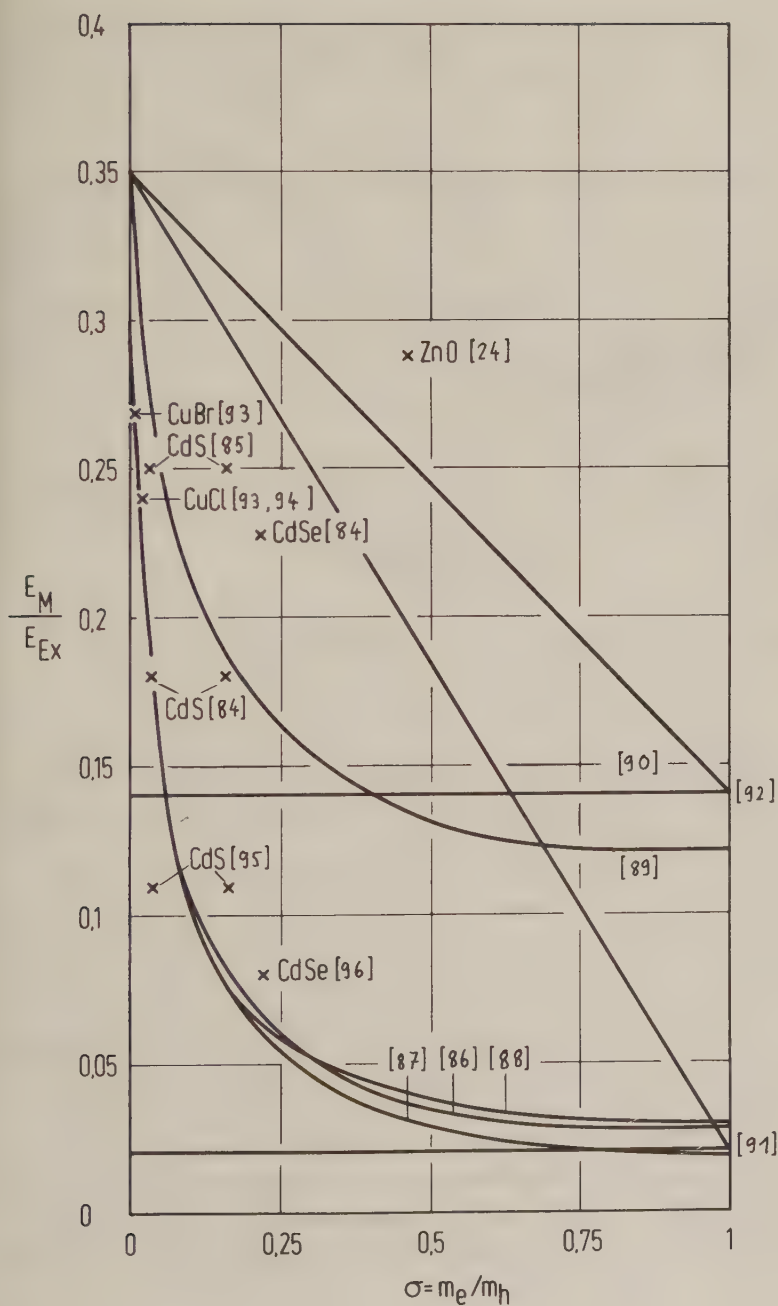


Abb. 40: Das Verhältnis E_M/E_{Ex} als Funktion von $\sigma = \frac{m_e}{m_h}$

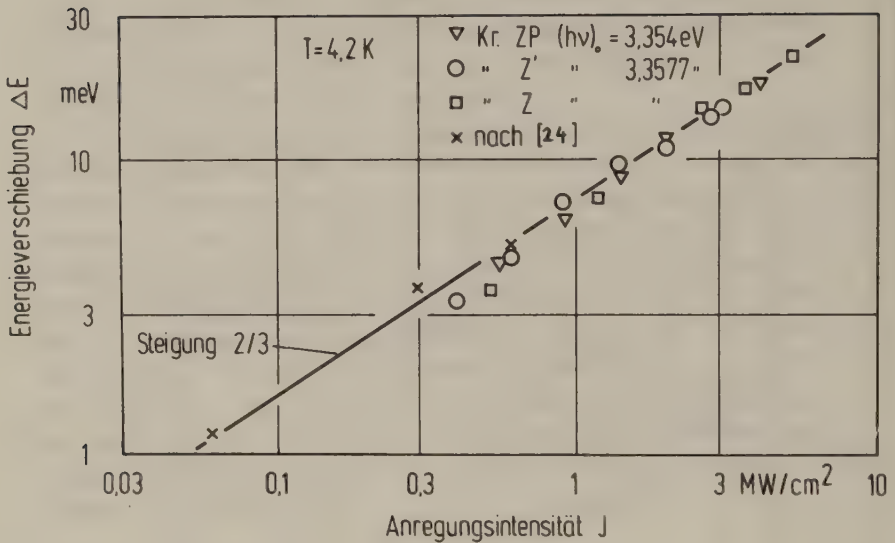


Abb. 41: Die Verschiebung des Emissionsmaximums ΔE der geb Ex-El WW (IV 3.) und des Biex (nach [24]) als Funktion der Anregungsintensität J

in [24] verwendeten N_2 -Laserpulse ($\tau_L \approx 10$ ns) bedingt sein (siehe IV 2.), oder dadurch, daß in [24] Kristalle mit geringem Störstellengehalt verwendet werden.

Die in IV 3.) beschriebene Emissionsbande kann sicher nicht durch das Biex erklärt werden, denn die größte von uns beobachtete Verschiebung des Maximums von 22 meV würde nach [24] einer Exzitonentemperatur mit $k_B T_{Ex}$ von 44 meV und nach der obigen Abschätzung von 15 meV entsprechen. Da sich aus [24] E_M zu etwa 17 meV ergibt, gilt $k_B T_{Ex} \geq E_M$. Bei derart hoher Temperatur sollte das Biex schon längst dissoziiert sein. Sollte es sich in [24] trotz des der geb Ex-El Emission recht ähnlichen Verhaltens um einen anderen Emissionsprozeß handeln, so bleibt bei der Deutung als Biex immer noch die Frage offen, warum der Wert für E_M/E_{Ex} mit 0,29 deutlich über den theoretischen Kurven liegt (Abb. 40), obwohl ZnO den Voraussetzungen der theoretischen

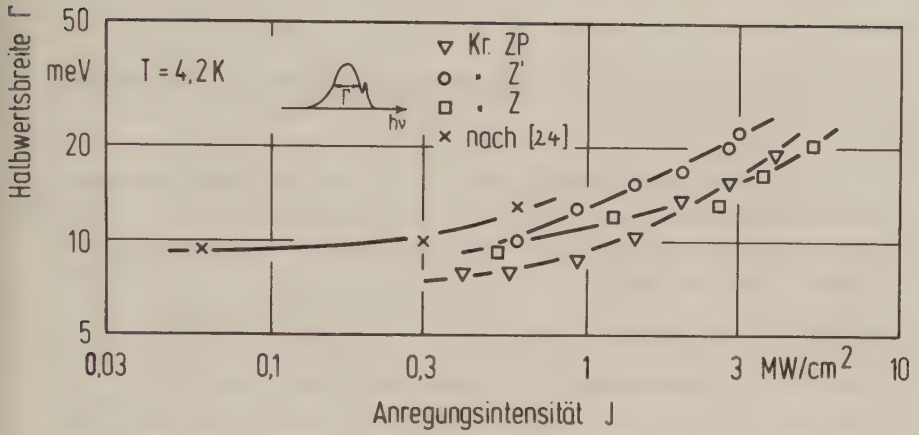


Abb. 42: Die Halbwertsbreite Γ der Emissionsbande der geb Ex-El WW (IV 3.) und des Biex (nach [24]) als Funktion der Anregungsintensität J .

Berechnungen weitgehend entspricht, da sowohl das Leitungs- als auch die Valenzbänder A,B und C annähernd isotrop sind und die Lochmassen der drei Valenzbänder auch noch zahlenmäßig fast übereinstimmen [27] .

V Überblick über die Lumineszenzprozesse von hochangeregten Halbleitern

Die Teilchen und Quasiteilchen, die (meist bei hoher Anregung) in Halbleitern miteinander in WW treten, sind im wesentlichen freie und gebundene Exzitonen, freie und gebundene Ladungsträger und Phononen.

Tab.2 zeigt die auf Grund der WW zwischen ihnen auftretenden Emissionsprozesse in Form einer Matrix. Es wird jeweils die typische Quantenenergie des emittierten Lichtes angegeben. Die WW-Prozesse sind fortlaufend numeriert (1-16). Prozesse, die auch an ZnO auftreten, sind durch * gezeichnet. Für sie wird im folgenden nur angegeben, in welchem Kapitel dieser Arbeit sie behandelt werden und Literaturzitate für die Beobachtung an anderen Substanzen. Emissionsprozesse, die in dieser Arbeit noch nicht beschrieben sind, werden etwas ausführlicher erörtert. Bei der Angabe von Beispielen für die einzelnen WW Prozesse wird kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben. Die WW mit Photonen wird in Tab.2 nicht berücksichtigt. Die Photonen erzeugen bei hinreichend hoher Dichte stimulierte Emission, darüberhinaus können Mehrquantenprozesse auftreten.

1.) Die Ex-Ex WW, siehe IV 5.)

Der Prozeß wurde in [60] zur Erklärung der optischen Verstärkung von hochangeregtem CdS eingeführt. Für CdS und CdSe siehe auch [6,12,102]

2.) Das Biexziton, siehe IV 6.), dort finden sich auch Literaturhinweise für andere Substanzen als ZnO.

Die Bose-Kondensation von Biex ist in [105] für CdSe beschrieben. In [106] wird diese Lumineszenz auf ein geb Ex zurückgeführt. Weitere Arbeiten über Bosekondensation finden sich in [107]

Tabelle 2:

	freie Exzitonen	geb. Exzitonen	freie Ladungstr.	geb. Ladungstr.	Phononen
freie Exzitonen	$1) \hbar \nu_{E_x - E_x} = E_g - E_x (2 - \frac{1}{\mu})$ $2) \hbar \nu_{B_{ex}} = E_g - E_x - E_M$	$3) \hbar \nu_{geb E_x - E_x} = E_g - E_x (2 - \frac{1}{\mu}) - E_B$	$4) \hbar \nu_{E_x - E_L} = E_g - E_{E_x} - 7,74 k_B T$	$5) \hbar \nu_{E_x - geb. E_L} = E_g - E_{E_x} - E_D$	$6) \hbar \nu_{E_x - n L_0} = E_g - E_{E_x} - n \hbar \omega_{L_0}$
gebundene Exzitonen		$7) \hbar \nu_{Multiex. komplex}$	$8) \hbar \nu_{geb E_x - E_L} = E_g - E_{E_x} - E_B - \alpha G^{2/3}$	$9) \hbar \nu_{geb E_x - geb. E_L} = E_g - E_{E_x} - E_B - E_D$	$10) \hbar \nu_{geb E_x - n L_0} = E_g - E_{E_x} - E_B - n \hbar \omega_{L_0}$
freie Ladungstr.			$11) \hbar \nu_{Plasma}$ $12) \hbar \nu_{2EL} \approx 2 E_g$	$13) \hbar \nu_{H.L. - geb. L} = E_g - E_H/D$	$14) \hbar \nu_{H.L. - L_0 - P_n} = \hbar \nu_{Plasma} - \begin{cases} T_0 \\ L_0 \end{cases}$
gebundene Ladungstr.				$15) \hbar \nu_{geb. L - geb. L} = E_g - E_D - E_H - \frac{1}{T}$	—
Phononen					$16) \hbar \nu_{Multi phonon}$

3.) Die geb Ex-Ex WW

Bei der geb Ex-Ex WW wird einer der beiden Stoßpartner in ein El-Loch Paar dissoziiert, während der andere als Lichtquant mit einer Energie $h\nu = E_g - 2E_x - E_B$ erscheint. Für die Beobachtung des Prozesses an II-VI Verbindungen siehe IV 2,) und [108, 109] .

4.) Die Ex-El WW, siehe IV 4.)

Der Ex-El Streuprozess wird in [60] zur Erklärung der optischen Verstärkung von CdS eingeführt. Ausführliche Untersuchungen für CdS und CdSe finden sich in [6,79,110] und für CuCl in [80] .

5.) Die Ex-geb El WW

Bei dieser WW rekombiniert ein Ex und überträgt dabei einen Teil seiner Energie auf ein geb El, das dadurch ins Leitungsband gelangt. Experimentelle Ergebnisse bringt [80] . Obwohl lokalisierte Zustände beteiligt sind, werden in [80] unter der Annahme von Energie- und Impulserhaltung aus der Verschiebung des Emissionsmaximums mit T die Elektron- und Lochmassen bestimmt.

6.) Ex-nLO, siehe IV 1.)

Hinweise für CdS und CdSe in [6,108] .

7.) Die Multiexzitonenkomplexe

In Si und Ge treten Serien von Emissionslinien auf, die folgenden Ursprung haben. An eine neutrale Störstelle lagern sich 1,2,3... Exzitonen an. Die Emissionslinien entstehen dadurch, daß eines der geb Ex zerfällt und der Komplex von einem Zustand, in dem m Exzitonen gebunden sind, in einen mit m-1 übergeht. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [111,112] . Die Störstelle mit den daran angelagerten Exzitonen kann als Kondensationskeim für die Bildung von Elektron-Loch Tröpfchen betrachtet werden (V 11)

8.) Die geb Ex-El WW, siehe IV 3.)

9.) Die geb Ex-geb El WW (Mehrelektronenübergang an Störstellen) siehe IV 2.)

Für CdS: [108,113,114] .

10.) Die geb Ex-nLO Emission , siehe IV 2.)
Für CdS [108] .

11.) Elektron-Loch-Plasma

Steigert man die Exzitonenkonzentration N_{Ex} über einen kritischen Wert N_{Ex}^C , der mit dem Exzitonenradius a_0 durch $N_{Ex}^C a_0 \approx 0,25$ verknüpft ist [5,7,115] , so hören die einzelnen Exzitonen auf Grund der gegenseitigen Beeinflussung des Coulombpotentials auf zu existieren und gehen in ein Elektron-Loch Plasma über.

(Mott-Übergang). Das ist nach obiger Abschätzung insbesondere für schwach gebundene Exzitonen mit großem Radius z.B. in IV-IV und III-V Halbleitern der Fall. In Ge und Si bilden sich dabei Plasma Tröpfchen (EHD) mit konstanter Dichte, deren Radius einige μm beträgt und deren Zahl und Größe mit wachsender Anregung zunimmt. Sie können durch Lumineszenzuntersuchungen, Leitfähigkeitsmessungen oder Lichtstreuung nachgewiesen werden. Übersichtsartikel über EHD finden sich z.B. in [5,7,116] .

In der III-V Verbindung GaAs füllt das Elektron-Loch-Plasma (EHP) den gesamten Halbleiter gleichmäßig aus und man erhält eine Verringerung des Bandabstandes unter das Ex-Niveau. Die Lichtemission aus diesem Plasma geht ohne K-Erhaltung vor sich [117,118] .

12.) Zweielektronenübergänge

Bei Si und Ge läßt sich bei hoher Anregung eine Emission beobachten, deren Quantenenergie etwa dem doppelten Bandabstand entspricht. Sie kommt dadurch zustande, daß zwei El-Loch Paare unter Emission eines Photons rekombinieren [119-121] .

13.) Band-Störstellenrekombination

Bei der Band-Störstellenrekombination kann z.B. ein Elektron aus dem Leitungsband strahlend in einen Akzeptorzustand übergehen. Dieser Rekombinationsmechanismus ist insbesondere bei den Injektionslasern aus III-V Verbindungen wichtig [1] .

14.) Freie Ladungsträger-Phononen WW

Eine WW zwischen Phononen und freien Ladungsträgern bei strahlenden Rekombinationsvorgängen ist gegeben, wenn z.B. El-Loch Paare in einem Plasma (EHD) unter Phononenemission rekombinieren. (siehe V 11)

15.)

Paarrekombination (geb El-geb Loch WW)

Als WW zwischen gebundenen Ladungsträgern läßt sich die Paarrekombination verstehen. Dabei rekombinieren ein Elektron und ein Loch miteinander, die beide an entsprechenden Störstellen gebunden sind. Die Energie des dabei emittierten Lichtquants hängt auf Grund der Coulomb WW vom Abstand r der beiden Störstellen ab. Da in einem wohlgeordneten Kristallgitter nur diskrete Abstandswerte auftreten, kann das zur Emission von vielen Linien führen. Ein ausführlicher Überblick über dieses Gebiet findet sich in [122] .

16.) Phonon-Phonon WW

Auf Grund der Anharmonizität des Kraftgesetzes für die Auslenkung der Gitterbausteine kommt es zur Phonon-Phonon WW [123] und damit zu analogen Effekten wie bei der nichtlinearen Optik.

VI Zusammenfassung

Mit Hilfe eines optischen Vielkanalanalysators wird die kanten- nahe Lumineszenz von ZnO bei hoher Ein- und Zweiquantenanregung im Temperaturbereich von 4,2 K bis 300 K untersucht.

Die Zweiquantenanregung erweist sich als besonders geeignet zur Beobachtung der spontanen und stimulierten Emission der Phononensatelliten der freien Exzitonen. Die Untersuchung der spektralen Lage, der Form und Breite und des Intensitätsverhältnisses dieser Emissionsbanden zeigt Übereinstimmung mit der Theorie. Die Temperaturabhängigkeit der Anregungsrate an der Laserschwelle wird gemessen und diskutiert, ebenso der Übergang der Laseremission vom ersten auf den zweiten Phononensatelliten bei 115 K. Die maximal erreichbare Verstärkung liegt bei ca. 50 cm^{-1} . Aus der Aufspaltung der Lumineszenzbanden bei stimulierter Emission kann man den energetischen Abstand zwischen A^T und B^T -Exzitonen zu ca. 4 meV abschätzen.

Bei Ein- und Zweiquantenanregung tritt eine Emissionsbande ($h\nu = 3,322 \text{ eV}$) in spontaner und stimulierter Emission auf, die nach [63] von einem Exziton verursacht wird, das an einen neutralen Donator gebunden ist und bei seiner Rekombination das Donatorelektron in einen angeregten Zustand bringt.

Bei starker Einquantenanregung kann bei 4,2 K erstmals eine Emissionsbande beobachtet werden, die sich mit zunehmender Anregung zu kleineren Quantenenergien verschiebt. Die Ergebnisse aus der Messung der spektralen Lage, Breite, Größe und Form dieser Bande in Abhängigkeit von der Anregungsintensität, sind in Einklang mit einem Modell, das von der inelastischen WW eines gebundenen Exzitons mit einem Elektron aus einem entarteten Elektronengas ausgeht.

Eine auch von anderen Autoren für $70 \text{ K} \lesssim T \lesssim 300 \text{ K}$ beobachtete Emission, die sich mit $7,74 k_B T$ zu kleineren Quantenenergien verschiebt, kann der WW zwischen freien Elektronen und Exzitonen zugeordnet werden. Aus Energie- und Impulserhaltung ergibt sich eine Formel, die die Temperaturverschiebung quantitativ beschreibt.

Die experimentellen Ergebnisse anderer Autoren über die WW zwischen zwei freien Exzitonen finden in dieser Arbeit ihre Bestätigung, während die Beobachtung des Exzitonenmoleküls in einer Arbeit kritisch diskutiert wird.

Anhang

Die WW zwischen geb Ex und El wird in zeitabhängiger Störungsrechnung 2.Ordnung behandelt. H_0 sei der Hamiltonoperator, der ein freies Elektron und ein Exziton beschreibt, das an einen neutralen Akzeptor gebunden ist. ψ_n und E_n seien die Eigenwerte zu H_0 .

Die Störung sei

$$H(t) = H'(t) + H''(t)$$

$H'(t)$ beschreibt die Coulomb WW zwischen dem Elektron und dem an die Störstelle geb Ex. Es gilt:

$$\frac{4\pi\epsilon\epsilon_0}{e^2} H'(t) = -\frac{1}{|\underline{R}-\underline{r}_0|} - \frac{1}{|\underline{R}-\underline{r}_1|} + \frac{1}{|\underline{R}-\underline{r}_2|} + \frac{1}{|\underline{R}-\underline{r}_3|}$$

Dabei ist $\underline{r}_0$ die Koordinate der Störstelle. Wir wählen $\underline{r}_0 = 0$, $\underline{R}(t)$ ist die Koordinate des zu streuenden Elektrons, $\underline{r}_1$ die Koordinate des Loches und $\underline{r}_2$ und $\underline{r}_3$ die Koordinaten der Elektronen an der Störstelle. Es wird als Näherung die Zeitabhängigkeit der $\underline{r}_i(t)$ vernachlässigt, da sie lokalisierte Zustände beschreiben, ebenso die Zeitabhängigkeit von $\underline{R}(t)$, da das freie Elektron als Blochwelle über den ganzen Kristall "verschmiert" ist.

$$H''(t) \sim p e^{-i\tilde{k}\underline{r}} e^{i\omega t}$$

beschreibt die WW des Lichtes mit dem geb Ex. p ist der Dipoloperator, $\tilde{k}$ der Wellenvektor des Lichts und ω seine Frequenz. Da $\tilde{k} \ll k_F$ kann man näherungsweise setzen:

$$H''(t) \sim e^{i\omega t} p$$

Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \{H_0 + H(t)\} \psi$$

mit
$$\psi = \sum_n a_n \psi_n e^{-i\omega_n t}$$

Für $t < 0$ sei das System im Anfangszustand ψ_a

$$\psi_a = \psi_m e^{-i\omega_m t} = |m\rangle e^{-i\omega_m t}$$

Dann gilt in Störungsrechnung erster Ordnung

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_{nm}^{(1)} = \langle n | H(t) | m \rangle e^{i\omega_{nm}t} ; \omega_{nm} = \frac{H_n - H_m}{\hbar}$$

oder

$$a_{nm}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle n | H(t') | m \rangle e^{i\omega_{nm}t'} dt'$$

Für die 2. Ordnung folgt:

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_{nm}^{(2)} = \langle n | H(t) | m \rangle e^{i\omega_{nm}t} + \\ + \frac{1}{i\hbar} \sum_{l \neq m} \langle n | H(t) | l \rangle e^{i\omega_{nl}t} \int_0^t \langle l | H(t') | m \rangle e^{i\omega_{lm}t'} dt'$$

oder

$$a_{nm}^{(2)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle n | H(t') | m \rangle e^{i\omega_{nm}t'} dt' + \\ + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \sum_l \int_0^t \langle n | H(t') | l \rangle e^{i\omega_{nl}t'} \int_0^{t'} \langle l | H(t'') | m \rangle \cdot \\ \cdot e^{i\omega_{lm}t''} dt'' dt'$$

Von der obigen Gleichung ist für den Emissionsprozeß nur ein Term interessant, der zunächst die Streuung des El an dem geb Ex beschreibt, d.h. $|m\rangle \xrightarrow{H'} |l\rangle$ und anschließend die strahlende Rekombination aus dem Zustand $|l\rangle : |l\rangle \xrightarrow{H''} \langle n|$

Daraus folgt:

$$a_{nm}^{(2)}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_{\substack{\ell \\ \ell+n}} \frac{\langle n|H''|\ell\rangle \langle \ell|H'|m\rangle}{i\omega_{\ell m}} \cdot \left\{ \frac{e^{i(\omega_{nm}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{nm} + \omega)} - \frac{e^{i(\omega_{n\ell}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{n\ell} + \omega)} \right\}$$

Da $\omega_{nm} + \omega \approx 0$ kann der zweite Term in $\left\{ \right\}$ gegen den ersten vernachlässigt werden.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit gilt somit

$$P_{nm} = \frac{|a_{nm}|^2}{\tau} = \left| \sum_{\ell} \frac{\langle n|H''|\ell\rangle \langle \ell|H'|m\rangle}{i\omega_{\ell m}} \right|^2 \frac{2\pi}{\hbar^4} \delta(\omega_{nm} + \omega)$$

$|m\rangle$ beschreibt den Ausgangszustand, d.h. ein an einen neutralen Akzeptor geb Ex und ein El mit dem Wellenvektor $\underline{k}$.

$|\ell\rangle$ stellt die Zwischenzustände dar, d.h. angeregte Zustände des geb Ex und ein El mit dem Wellenvektor $\underline{k}'$.

$|n\rangle$ ist der Endzustand, d.h. ein neutraler Akzeptor und ein El mit Wellenvektor $\underline{k}'$.

Die Auswertung der Matrixelemente erfolgt unter Berücksichtigung der Tatsache, daß alle Zustände der El mit $k < k_F$ besetzt und alle mit $k > k_F$ unbesetzt sind (d.h. $T \approx 0$).

Literaturverzeichnis:

- 1 Pilkuhn, M.H., phys.stat.sol.25 9 (1968)
- 2 Nicoll, F.H., Appl.Phys.Let.22 363 (1973)
- 3 Pilkuhn, M.H., J.Lumin.7 269 (1973)
- 4 Selway, P.R., Goodwin, A.R. und Thompson, G.H.B.
Festkörperprobleme XIV, 119 (1974)
- 5 Pokrovskii, Ya., phys.stat.sol.(a) 11 385 (1972)
- 6 Bille, J., Festkörperprobleme XIII 111 (1973)
- 7 Büttner, H., Festkörperprobleme XIII 145 (1973)
- 8 Levy, R. und Grun, J.B., phys.stat.sol.(a) 22 11 (1974)
- 9 Nicoll, F.H., Appl.Phys.Lett.9 13 (1966)
- 10 Packard, J.R., Campbell, D.A., und Tait W.C.,
J.Appl.Phys.38 5255 (1967)
- 11 Nicoll, F.H., J.Appl.Phys.39 4469 (1968)
- 12 Madge, D. und Mahr, H., phys.Rev.Let.24 890 (1970)
- 13 Iwai, S. und Namba, S., Appl.Phys.Let.16 354 (1970)
- 14 Hvam, J.M., Proceedings of the 10th International Conference
on the Physics of Semiconductors, Cambridge,
Massachusetts. p 71 (1970)
- 15 Johnston, Jr. W.D., J.Appl.Phys.42 2731 (1971)
- 16 Iwai, S. und Namba, S., Laser p 47 (2) (1971)
- 17 Hvam, J.M., Phys.Rev.B4 4459 (1971)
- 18 Goto, T. und Langer, D.W., J.Appl.Phys.42 5066 (1971)
- 19 Shewchun, J. et.al., J.Appl. Phys.43 545 (1972)
- 20 Berdnikov, S.L. et.al., Opt.Spectrosc.32 442 (1972)
- 21 Packard, J.R. et.al., Appl.Phys.Let.19 338 (1971)
- 22 Hvam, J.M., Sol.Stat.Com.12 95 (1973)
- 23 Klingshirn, C., Sol.Stat.Com.13 297 (1973)
- 24 Hvam, J.M., phys.stat.sol.(b) 63 511 (1974)
- 25 Klingshirn, C., Ostertag, E. und Levy, R.,
Sol.Stat.Com.15 883 (1974)
- 26 Tomzig E., Erlanger Diplomarbeit 1974, teilweise ver-
öffentlicht in Tomzig, E. und Helbig, R.,
Sol.Stat.Com.15 1513 (1974)
- 27 Hümmer, K., phys.stat.sol.56 249 (1973)
- 28 Lagois, J., Erlanger Diplomarbeit 1974, wird veröffentlicht
- 29 Thomas, D.G., J.Phys.Chem.Sol.15 86 (1960)
- 30 Skettrup et.al., Sol.Stat.Com.6 233 (1968) und
Phys.Rev.B3 1457 (1971)
- 31 Park, Y.S. et.al., Phys.Rev.143 512 (1966)
- 32 Liang, W.Y. und Yoffe, A.D., Phys.Rev.Let.20 59 (1968)

- 33 Hotchkiss D.R., J.Appl.Phys.35 2455' (1964)
- 34 Mollwo E. und Pensl G., Z.Physik 228 193 (1969)
- 35 Klingshirn C., Z.Physik 248 433 (1971)
- 36 Lander J.J., J.Phys.Chem.Sol.15 324 (1960)
- 37 Helbig R., J.Cryst.Growth 15 25 (1972)
- 38 Hallwig D., Erlanger Diplomarbeit 1974
- 39 Solbrig Ch. und Mollwo E., Sol.Stat.Com.5 625 (1967)
- 40 Solbrig Ch., Z.Phys.211 429 (1968)
- 41 Mollwo E., Z.Angew.Phys.6 257 (1954)
- 42 Bond W.L., J.Appl.Phys.36 1674 (1965)
- 43 Mollwo E., Reichsber.Physik 1 1 (1943)
- 44 Skettrup T. private communication
- 45 Weiher R.L. und Tait W.C., Phys.Rev.B5 623 (1972)
- 46 Hopfield J.J. und Thomas D.G., Phys.Rev.132 563 (1963)
- 47 Weiher R.L. und Tait W.C., Phys.Rev.166 791 (1968)
- 48 Jensen G.H. und Skettrup T., Phys.Stat.Sol.b60 169 (1973)
- 49 Segall B. und Mahan G.D., Phys.Rev.171 935 (1968)
- 50 Abramov V.A.et.al., phys.stat.sol.42 627 (1970)
- 51 Collins J. und Kleinmann D.A., J.Phys.Chem.Sol.11 190 (1965)
- 52 Wegener W. und Hautecler S., Phys.Let.31A 2 (1970)
- 53 Reynolds D.C. et.al. Proceedings of the 10th International
Conf. on the Phys.of Semicond.Cambridge Mass.
p 519 (1970)
- 54 Hewat A.W., Sol.Stat.Com.8 187 (1970)
- 55 Thoma K.et.al., Sol.Stat.Com.15 1111 (1974)
- 56 Andreß B., Z.Physik 170 1 (1962)
- 57 Leheny R.F., Nahory R.E. und Shaklee K.L.,
Phys.Rev.Let.28 437 (1972)
- 58 Shah J., Phys.Rev.B9 562 (1974)
- 59 Haug H., J.Appl.Phys.39 4687 (1968)
- 60 A la Guillaume C.B., Debever J.M. und Salvan F.,
Phys.Rev.177 567 (1969)
- 61 Catalano I.M., Cingolani A. und Minafra A.,
Phys.Rev.B9 707 (1974)
- 62 Mengel P. und Liebing H., Excitonentagung auf der
Reisensburg Mrz 74
- 63 Reynolds D.C., Litton C.W. und Collins T.C.,
Phys.Rev.140A 1726 (1965)

- 64 Reynolds D.C. und Collins T.C., Phys.Rev.185 1099 (1969)
- 65 Helbig R., Erlanger Dissertation 1970
- 66 Haberstroh A., Erlanger Diplomarbeit 1970
- 67 Hutson A.R., J.Appl.Phys.Suppl.32 2282 (1961)
- 68 Weiher R.L., Phys.Rev.152 736 (1966)
- 69 Baer W.S., Phys.Rev.154 785 (1967)
- 70 Mollwo E. und Till R., Z.Physik 216 315 (1968)
- 71 Button K.J.et.al., Proc.of the XIth Intern.Conf.on the
Physics of Semiconductors,Warschau 1972 p 1030
- 72 Hutson A.R., Phys.Rev.108 222 (1957)
- 73 Jaffe H., Berlincourt D.A., Proc.IEEE 53 1372 (1965)
- 74 Crisler D.F., Cupal J.J. und Moore A.R., Proc.IEEE 56
225 (1968)
- 75 Wagner P. und Helbig R., J.Phys.Chem.Sol.35 327 (1974)
- 76 Rössler U. und Hönerlage B. wird veröffentlicht
- 77 Heim U. und Wiesner P., Phys.Rev.Let.30 1205 (1973) und
private Mitteilung
- 78 Iwai S. und Namba S., Appl.Phys.Let.19 41 (1971)
- 79 Fischer T., Karlsruher Dissertation 1972
- 80 Yu C.I., Goto T. und Ueta M., J.Phys.Soc.Jap.34 693 (1973)
- 81 Spenke, Elektronische Halbleiter, Springer Verlag
- 82 Büttner H., phys.stat.sol.42 775 (1970)
- 83 Madge D. und Mahr H., Phys.Rev.B2 4098 (1970)
- 84 Shionaya S., Saito M., Hanamura E. und Akimoto O.,
Sol.Stat.Com.12 223 (1973)
- 85 Levy R., Dissertation Straßburg 1973
- 86 Akimoto O. und Hanamura E., Sol.Stat.Com.10 253 (1972)
- 87 Akimoto O. und Hanamura E., J.Phys.Soc.Jap.33 1537 (1972)
- 88 Brinkman W.F., Rice T.M. und Bell B.,
Phys.Rev.B8 1570 (1972)
- 89 Huang W.T., phys.stat.sol.b60 309 (1973)
- 90 Adamowski J., Bednarek S. und Suffczynski M.
Sol.Stat.Com.9 2037 (1971) und Phil.Mag.26
143 (1972)
- 91 Ore A., Phys.Rev.71 913 (1947)
- 92 Sharma R.R., Phys.Rev.171 36 (1968)
- 93 Grun J.B., Nikitine S., Bivas A. und Levy R.,
J.Lumin.1,2 241 (1970)

- 94 Goto T., Souma H. und Ueta M., J.Lumin.1,2 231 (1970)
- 95 Voigt J. und Mauersberger G., phys.stat.sol.b60 679 (1973)
- 96 Bille J., Liebing H. und Mengel P., phys.stat.sol.b53
353 (1972)
- 97 Knox R.S., Nikitine S. und Mysyrowicz A., Optics Com.1
19 (1969)
- 98 Souma H.et.al., J.Phys.Soc.Jap.29 697 (1970)
- 99 A la Guillame B.C., Salvan F. und Voos M.,
J.Lumin.1,2 315 (1970)
- 100 Haug A., Festkörperprobleme XII 411 (1972)
- 101 Bille J., St.v.Bojnić-Kninski und Ruppel W.,
phys.stat.sol.a14 141 (1972)
- 102 Levy R., Grun J.B., Haken H. und Nikitine S.,
Sol.Stat.Com.10 915 (1972)
- 103 G.Pensl, private Mitteilung: Bei Zweiquantenanregung und
tiefen Temperaturen gilt $\eta_{\text{R}} \sim J \sim G^{0.5}$
- 104 Koren G. und Yacoby Y., Phys.Rev.Let.30 920 (1973)
- 105 Kuroda H., Shionoya S., Saito H. und Hanamura E.,
Sol.Stat.Com.12 533 (1973) und J.Phys.Soc.Jap.35
534 (1973)
- 106 Johnston Jr.W.D. und Shaklee K.L., Sol.Stat.Com.15 73 (1974)
- 107 Czaja W. und Schwerdtfeger C.F., Sol.Stat.Com.15 87 (1974)
- 108 Levy R. und Grun J.B., J.Lumin.5 406 (1972)
- 109 Kukimoto H., Shionoya S. und Kamejima T.,
J.Phys.Soc.Jap.30 1662 (1971)
- 110 Braun W., Bille J., Fischer T. und Huber G.,
phys.stat.sol.b58 759 (1973)
- 111 Sauer R., Proceedings of the XIIth Intern.Conf.on the
Phys.of Semicond. Stuttgart (1974) p 42
- 112 Kosai K. und Garshenzon M., Phys.Rev.B9 723 (1974)
- 113 Reynolds D.C., Litton C.W. und Collins T.C., Phys.Rev.174
845 (1968)
- 114 Era K. und Langer D.W., J.Appl.Phys.42 1021 (1971)
- 115 Mott N.F., Phil.Mag.6 287 (1961)
- 116 Proceedings of the XIIth Intern.Conf.on the Phys.of
Semicond.Stuttgart (1974)
- 117 Göbel E., Herzog H., Pilkuhn M.H. und Zschauer K.-H.,
Sol.Stat.Com.13 719 (1973)

- 118 Göbel G., Appl.Phys.Let.24 492 (1974)
- 119 Conradt R., Festkörperprobleme XII p 449 (1972)
- 120 Betzler K. und Conradt R., Phys.Rev.Let.28 1562 (1972)
- 121 Betzler K., Weller T. und Conradt R., Phys.Rev.B6 1394 (1972)
- 122 Dean P.J., Progress of Inorganic Chemistry 8 1 (1973)
- 123 Kittel C., Einführung in die Festkörperphysik
Verlag R.Oldenburg München und Wien 1969

Herrn Prof.Dr.E.Mollwo danke ich, daß ich diese Arbeit an seinem Institut anfertigen konnte, für sein Interesse und für viele fruchtbare Diskussionen.

Herrn Dr.R.Helbig danke ich für anregende Gespräche. Ihm und Herrn Prof.Dr.G.Heiland gilt mein Dank für die von ihnen gezüchteten ZnO Kristalle hoher Qualität.

Durch Herrn Prof.Dr.J.B.Grun erhielt ich die Möglichkeit, zusammen mit ihm und seinen Mitarbeitern, einige Messungen am Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide in Straßburg durchführen zu können.

Herr Prof.Dr.U.Rössler und Herr Dr.B.Hönerlage haben dankenswerter Weise die theoretischen Rechnungen zur geb.Ex-El WW übernommen.

Herrn Hinterhölzel und allen Werkstattangehörigen danke ich für die Anfertigung vieler Apparaturteile und Herrn Ruff für die umfangreichen Arbeiten in der Dunkelkammer.

Die Arbeit wurde von der DFG durch Leihgaben und Reisemittel unterstützt.

Lebenslauf

Am 9.11.1944 wurde ich - Claus Franz Klingshirn - in Ansbach als Sohn des Finanzbeamten Franz Xaver Klingshirn und seiner Ehefrau Mathilde geb. Wünschenmeyer geboren.

Von 1950 bis 1955 besuchte ich die Volksschule in Ansbach, Nürnberg und München und trat 1955 dort in das Alte Realgymnasium (jetzt Oskar von Miller Gymnasium) ein. Das Abitur legte ich 1964 am Willstätter-Gymnasium in Nürnberg ab. Der mehrfache Schulwechsel war durch Umzüge meiner Eltern bedingt.

Im WS 1964/65 nahm ich das Studium der Physik an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen auf.

Im Frühjahr 1967 legte ich die Diplomvorprüfung ab.

Im Mai 1968 begann ich meine Diplomarbeit im Institut für Angewandte Physik von Herrn Prof.Dr.E.Mollwo, die ich im Mai 1971 mit der Diplomprüfung abschloß.

Während der Anfertigung meiner Doktorarbeit war ich dort von Mai bis Dezember 1971 als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt und anschließend als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten.

Im August 1970 heiratete ich die Apothekerin Liselotte Bühl. Unsere Kinder Christoph und Birgit kamen im Oktober 1971 und 1972 zur Welt.



Buchdruckerei Ludwig Müller - 852 Erlangen, Fahrstraße 5